

FUNCIONALIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DE ETILENO-ACRILATO DE BUTILO (EBA) PARA APLICACIONES ESPECÍFICAS DE INTERÉS MEDIOAMBIENTAL





Departamento de Química Física Aplicada

**FUNCIONALIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DE ETILENO-
ACRILATO DE BUTILO (EBA) PARA APLICACIONES
ESPECÍFICAS DE INTERÉS MEDIOAMBIENTAL**

LEVI LÓPEZ VILANOVA

Directores:

Dr. Fernando Catalina Lapuente (CSIC)

Dr. Enrique Espí Guzmán (Repsol)

Dra. Itziar Martínez Cebrián (Repsol)

**INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS
(CSIC)**

REPSOL

Madrid, 2015

La presente Tesis Doctoral, de acuerdo con el informe correspondiente autorizado por los Directores de Tesis y el Órgano Responsable del Programa de Doctorado, se presenta como un compendio de tres trabajos previamente publicados. Las referencias completas de los artículos que constituyen el cuerpo de la Tesis son las siguientes:

L. López-Vilanova, E. Espí, I. Martínez, J.L.G. Fierro, T. Corrales, F.Catalina.

Photostabilization study of ethylene–butyl acrylate copolymers functionalized in the molten state with hindered amine light stabilizers (HALS). *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 2146-2152.

L. López-Vilanova, I. Martínez, T. Corrales, F.Catalina.

Photochemical crosslinking of poly-(ethylene butyl-acrylate) copolymers functionalized with anthracene moieties by reactive extrusion. *European Polymer Journal* 56 (2014) 69-76.

L. López-Vilanova, I. Martínez, T. Corrales, F.Catalina.

Photoreversible crosslinking of poly-(ethylene-butyl-acrylate) copolymers functionalized with coumarin chromophores using microwave methodology. *Reactive & Functional Polymers* (85) 2014 28-35.

Son muchas las personas que de algún modo u otro han participado en esta Tesis Doctoral y a todas ellas quiero mostrarles mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, a mi director de Tesis, el Prof. Fernando Catalina Lapuente, por haberme dado la oportunidad de adentrarme en el apasionante mundo de los polímeros, por su inestimable ayuda y dedicación, y por la buena amistad que hemos creado a lo largo de todos estos años.

Asimismo, quiero extender este agradecimiento a mis co-directores de Tesis, el Dr. Enrique Espí Guzmán y la Dra. Itziar Martínez Cebrián, ambos de la empresa REPSOL, por su colaboración y su ayuda, y por darme la oportunidad de desarrollar buena parte del presente Trabajo en una empresa tan importante.

También a todo el personal investigador que ha formado o forma parte del Departamento de Fotoquímica de Polímeros: Dra. Teresa Corrales, Dra. Paula Bosch, Dra. Carmen Peinado, por sus consejos y ayuda.

Por supuesto, a todos los compañeros y amigos que han pasado por el laboratorio de Fotoquímica: Mark, Marimar, David, Verónica, Sara, María Jesús, Jesús Pablos, Helena, Sandra, Gemma, Iñigo, Mario y Sabela. A todos ellos, por su compañía y ayuda cuando la he necesitado.

A los amigos del Consejo que me han hecho más agradables si cabe estos años tanto dentro como fuera del centro de trabajo: Justo, Rober, Javi, Los Rodris (Navarro y Paris), Paula, Marta, Mariola, Serena, Jaime, Coro, Yoldi, Quique, Gonzalo, Ester, Carol, Pine, Carlos, Marga, Alberto, Juan, y Manute.

A mis padres y a mi hermano Lot, por su apoyo y cariño.

A Emma, por estar a mi lado.

OBJETIVOS

El presente Trabajo, ha tenido como objetivo la obtención de nuevos materiales poliméricos de base poliolefínica con propiedades avanzadas de interés medioambiental. A partir de copolímeros de etileno-acrilato de butilo (EBA) mediante modificación química los objetivos planteados han sido:

- 1) Sintetizar nuevas poliolefinas funcionalizadas con grupos fotoestabilizantes tipo HALS para conseguir nuevos materiales con largos tiempos de vida útil a la intemperie que sean competitivos con los mejores aditivos fotoestabilizantes que existen actualmente en el mercado.
- 2) Sintetizar nuevas poliolefinas funcionalizadas con estructuras fotosensibles que bajo luz solar den lugar a materiales fotorreticulados con la consiguiente mejora de propiedades.
- 3) Otro objetivo, de carácter aplicado, que se pretende en este Trabajo ha sido estudiar y optimizar reacciones de funcionalización de las poliolefinas con HALS y cromóforos fotosensibles, empleando métodos de modificación química de interés industrial como son las reacciones en fundido o con radiación microondas.

Con los objetivos propuestos se pretende aportar un avance en el conocimiento de nuevos materiales y obtener polímeros de alto valor añadido para aplicaciones específicas en su empleo a la intemperie.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

Abs	Absorbancia
A_0	Absorbancia inicial
A_t	Absorbancia a tiempo t
A_c	Área del pico de carbono
$A_{CL-peak}$	Área del máximo de emisión de quimioluminiscencia
A_N	Área del pico de nitrógeno
Ant-CH ₂ -OH	9-metanol-antraceno
ATR-FTIR	Espectroscopia Infrarroja de Reflexión Total Atenuada
BA	Acrilato de butilo
Bu	Butilo
C_{1s}	Energía de enlace del orbital 1s del átomo de carbono
CB-A	Mecanismo aceptor de radicales por ruptura de cadena
CB-D	Mecanismo dador de radicales por ruptura de cadena
CI	Índice de carbonilo
δ_{oop}	Banda IR de deformación fuera del plano
χ_c	Grado de cristalinidad (%)
CL	Quimioluminiscencia
DBTO	Óxido de dibutil estaño
DMTA	Análisis mecanodinámico con temperatura
ΔH_c	Entalpia de fusión de polietileno de referencia
ΔH_m	Entalpia de fusión
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E'	Módulo elástico o de almacenamiento
E''	Módulo viscoso o de pérdida
EBA	Copolímero de etileno-acrilato de butilo
EBA-Ant	Copolímero EBA funcionalizado con derivado de antraceno
EBA-HALS-NMe	Copolímero EBA funcionalizado con HALS-NMe
EBA-HALS-NOMe	Copolímero EBA funcionalizado con HALS-NOMe
EBA-g-coum	Copolímero EBA funcionalizado con derivado de cumarina
EI-MS	Espectrometría de masas por impacto electrónico
Et	Etilo
EVA	Copolímero de etileno-acetato de vinilo
EVOH	Copolímero de etileno-alcohol vinílico
EAA	Copolímero de etileno-ácido acrílico
f_c	Factor de sensibilidad atómica del carbono
f_N	Factor de sensibilidad atómica del nitrógeno
FTIR	Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier
FWHM	Anchura a mitad de altura ($Au4f_{7/2}$)
HALS	Amina Impedida Estabilizadora de Luz
H-NMR	Resonancia magnética nuclear de protón
HO·	Radical hidroxilo
HO-coum	7-(3-hidroxi-propoxi) cumarina
HO-HALS-NH	2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol

HO-HALS-NMe	1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol
HO-HALS-NOMe	1-metoxi- 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol
IC	Conversión interna
$I_{CL-m\acute{a}x}$	Intensidad del máximo de emisión de quimioluminiscencia
ISC	Cruce intersistema
MAE	Extracción asistida por microondas
MFI	Índice de fluidez en fundido
λ	Longitud de onda
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
M	Torque o momento de fuerza
Me	Metilo
MW	Microondas
$\nu_{C=O}$	Banda IR de tensión simétrica del grupo carbonilo
N_{1s}	Energía de enlace del orbital 1s del átomo de nitrógeno
N/C	Relación atómica nitrógeno-carbono
$>NO\cdot$	Radical nitrosilo
OIT _{CL}	Tiempo de inducción a la oxidación determinado por CL
PH	Poliolefina
pK_a	Constante de acidez
$R\cdot$	Macrorradical alquilo
$RO\cdot$	Macrorradical alcóxido
$ROO\cdot$	Macrorradical peróxido
ROOH	Peróxido
TGA	Análisis termogravimétrico
PD-C	Proceso catalítico descomponedor de hidroperóxidos
PD-S	Proceso estequiométrico descomponedor de hidroperóxidos
PE	Polietileno de baja densidad
T_α	Temperatura de relajación α
T_β	Temperatura de relajación β
T_γ	Temperatura de relajación γ
Tan δ	Factor de disipación por microondas
tg δ	Tangente del factor de pérdida
T_F	Temperatura del fundido
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
T_{50}	Temperatura a la que se produce el 50% de pérdida de peso
T_{10}	Temperatura a la que se produce el 10% de pérdida de peso
T_{onset}	Temperatura en el máximo de la 1ª derivada (TGA)
t_p	Tiempo de procesado
$t_{1/2}$	Tiempo para la mitad del valor del máximo de emisión CL
t_{max}	Tiempo del máximo de emisión CL
UV-Vis	Espectroscopia ultravioleta visible
ν_{ox}	Velocidad de oxidación
WOM	Cámara climática de envejecimiento Weather-OMeter
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Tabla de contenido

Capítulo I. Introducción	1
I.1. Desarrollo histórico	1
I.2. Poliolefinas. Copolímero EBA	3
I.3. Modificación química en estado fundido. Transesterificación	8
I.4. Modificación química de polímeros con radiación microondas	16
I.5. Fotoquímica en estado sólido polimérico	20
I.6. Degradación y estabilización de poliolefinas	24
I.6.1. Fotoestabilización de poliolefinas con HALS	31
I.7. Reticulación de poliolefinas	37
I.7.1. Fotorreticulación de polímeros funcionalizados con antraceno	43
I.7.2. Fotorreticulación reversible de polímeros funcionalizados con cumarina	49
Capítulo II. Publicaciones	55
II.1. Photostabilization study of ethylene-butyl acrylate copolymers functionalized in the molten state with hindered amine light stabilizers (HALS)	57
II.2. Photochemical crosslinking of poly-(ethylene butyl-acrylate) copolymers functionalized with anthracene moieties by reactive extrusion	81
II.3. Photoreversible crosslinking of poly-(ethylene-butyl-acrylate) copolymers functionalized with coumarin chromophores using microwave methodology	103
Capítulo III. Conclusiones	126
IV. Anexos	137
1. Sistemas de irradiación	139
2. Estructuras químicas de estabilizantes de poliolefinas	145
3. Quimioluminiscencia (CL)	147
4. Fotorreticulación de EBA con benzofenona en presencia de HALS	151

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Desarrollo histórico

Aunque las sustancias de naturaleza polimérica ya existían incluso antes que nosotros, el verdadero inicio de la ciencia de polímeros puede situarse en 1926 cuando Herman Staudinger presentó sus descubrimientos sobre algunas de estas sustancias. Tomando como base determinados productos obtenidos por hidrogenación del caucho natural, dedujo que las altas viscosidades que presentaban estas sustancias en disoluciones diluidas no podían ser sino el reflejo de un elevado peso molecular de las mismas. Staudinger sugirió que el elevado peso molecular podía deberse a que dichas sustancias estaban constituidas por largas cadenas de átomos unidos entre sí por enlaces covalentes como consecuencia de la repetición a lo largo de cada cadena de unidades más pequeñas. A estas unidades Staudinger las denominó monómeros y a la estructura resultante polímero.

Este concepto de macromolécula se vio también apoyado por los estudios llevados a cabo algunos años atrás por Polanyi (1921) y Brill (1923) sobre determinaciones del tamaño de celdas cristalinas de algunas sustancias naturales como la seda y la celulosa. A raíz de estos postulados, los científicos comenzaron a considerar la idea de obtener polímeros a partir de sustancias orgánicas convencionales (monómeros) basándose en dos tipos de reacciones bien conocidas en química orgánica: las reacciones de condensación y las de adición a un doble enlace. Paralelamente, se iniciaron los estudios de las propiedades de estas nuevas sustancias macromoleculares ya fueran de origen natural o sintético. Poco tiempo después, en 1936 ya se habían sintetizado algunos polímeros de condensación como poliésteres y poliamidas y se habían desarrollado técnicas experimentales como la osmometría de membrana y la viscosimetría que fueron claves para la determinación del peso molecular.

En los años siguientes, el estallido de la segunda guerra mundial trajo consigo el descubrimiento del caucho sintético que resulto ser fundamental para cubrir la demanda de neumáticos, y del polietileno el cual contribuyo por sus excelentes propiedades de aislante eléctrico al desarrollo del radar. La década de los 50-60 fue el periodo en el que se consolidó la industria de los polímeros, durante este periodo, se desarrolló la síntesis de copolímeros y polímeros estereoespecíficos y acabaron implantándose métodos de procesado o transformación fiables. La década de los 70, experimento un enorme crecimiento en la producción y transformación de objetos útiles a partir de materiales que eran ya conocidos como el polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo o el poliestireno y sus copolímeros, los cuales acabaron constituyéndose como materiales poliméricos de gran consumo

(*commodity polymers*). En los años ochenta fueron tomando importancia los polímeros adecuados a prestaciones más exigentes, como resistencia a altas temperaturas, resistencia a disolventes, mejores propiedades mecánicas, etc. Muchos de ellos se conocen con el nombre de polímeros de ingeniería o técnicos queriendo indicar con esta denominación su posible aplicación en sectores con un alto valor añadido tales como la automoción, aeronáutica, medicina, etc. Los años 90, supusieron el desarrollo de los polímeros conductores y los biopolímeros dando lugar a importantes aplicaciones en el campo de la medicina. El comienzo del nuevo siglo se ha caracterizado por el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, materiales híbridos, nanocompuestos, etc.

I.2. Poliolefinas. Copolímero EBA

La producción mundial de plásticos alcanzó los 315 millones de toneladas anuales en el año 2013 lo cual supone un incremento del 15.2% con respecto al año 2010, de estas, las poliolefinas representaron más de la mitad del volumen total lo que da una idea de la importancia que estos materiales seguirán teniendo en la sociedad actual.

El término poliolefina, se utiliza dentro de los Materiales Poliméricos para designar un tipo más específico de polímeros obtenidos a partir de etileno o etilenos alquil-sustituidos, así como sus copolímeros donde el componente mayoritario es el etileno u otra olefina. Dentro de los filmes para usos en exteriores, es el polietileno de baja densidad (LDPE), junto con los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (copolímeros EVA), el más utilizado, llegando a representar más del 80% del mercado mundial. Los principales procesos

industriales de obtención de poliolefinas son: polimerización de alta presión (proceso ICI, 1937), polimerización de baja presión (proceso Ziegler-Natta, 1953) y polimerización de media presión (proceso Phillips, 1953).

En los años 80 se descubrió la polimerización con catalizadores metalocénicos (Kaminsky, 1980) lo que permitió la obtención de poliolefinas con nuevas estructuras y características muy definidas.

El LDPE se produce en la industria mediante polimerización de adición con iniciación radical en reactores de alta presión. La polimerización se inicia con oxígeno, peróxido y otros tipos de iniciadores como peróxido de benzoilo (PBO) o 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN). Durante la polimerización se producen reacciones de transferencia que dan lugar a alto grado de ramificación dando lugar a cadenas laterales cortas (2-4 carbonos), pero también cadenas largas (12-20 carbonos) por reacciones de injerto. Estas últimas, están favorecidas por la alta concentración de monómero que supone la alta presión pudiéndose además obtener ramificaciones en las ramificaciones largas. Las características del LDPE dependen principalmente de las condiciones de reacción utilizadas en su producción. Se pueden emplear reactores continuos tubulares y autoclaves tubulares a presiones superiores a 1000 atm y temperaturas entre 80 y 300 °C. El material así obtenido presenta los pesos moleculares más bajos dentro de todo el intervalo de polietilenos comerciales, y densidades que oscilan entre 0.914 y 0.940 g·cm⁻³.

Por otra parte, durante el proceso de polimerización se forman insaturaciones de tipo vinilideno y dobles enlaces *trans* (~3 por cada 1000 átomos de carbono). Tanto los carbonos terciarios de las ramificaciones como los dobles enlaces generados, constituyen dentro

de la cadena macromolecular los puntos en los que tendrá lugar de manera preferente la iniciación de los procesos de degradación oxidativa durante el procesado y la vida en servicio del material.

Debido a su estructura química, el LDPE es un polímero semicristalino, es decir, parte de sus macromoléculas son capaces de empaquetarse para dar lugar a una red tridimensional ordenada. Por otro lado, las largas cadenas junto con la presencia de ramificaciones laterales, conduce a ovillamientos moleculares que restringen dicho ordenamiento cristalino. De este modo, cuanto mayor sea el número de ramificaciones y/o defectos estructurales, así como el contenido de comonomero en los copolímeros de etileno menor será la cristalinidad del polímero resultante.

Los copolímeros de etileno de mayor interés son los que se obtienen con α -olefinas (propeno, buteno, hexeno u octeno) dando lugar a los llamados polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) o con monómeros polares. Estos últimos se pueden sintetizar mediante los procesos mencionados anteriormente obteniéndose distribuciones al azar entre los co-monómeros.

Dentro de los copolímeros de etileno con comonomero polar los de mayor uso en aplicaciones de exteriores son el copolímero con acetato de vinilo (EVA) y, recientemente, el copolímero con acrilato de butilo (EBA). Estos materiales destacan por tener una excelente procesabilidad y flexibilidad, así como por su elevada compatibilidad con otros polímeros, aditivos y cargas. Estas propiedades hacen que sean especialmente adecuados para una gran variedad de aplicaciones, como filmes para envasado, retractiles, cubiertas de invernadero, cables, adhesivos termo-fusibles (*hot-melt*), espumas etc.

Además, poseen una excelente estabilidad térmica que permite su procesado y/o modificación en un rango de temperatura más amplio que otras poliolefinas. En particular, los copolímeros EBA pueden ser transformados sin problema a temperaturas entorno a los 200 °C (son estables hasta ~280 °C) a diferencia de los copolímeros EVA que pueden sufrir procesos de descomposición a esas temperaturas. También, las mejores propiedades ópticas y de resistencia a la luz UV con respecto al LDPE, hacen que estos copolímeros sean más adecuados en ciertas aplicaciones.

Las propiedades físico-químicas de los copolímeros EBA varían en función de la relación molar entre sus co-monómeros de tal forma que un aumento en el contenido de acrilato de butilo (BA) con respecto al de etileno, provoca importantes cambios en algunas de sus propiedades lo que finalmente determina su potencial aplicación. A continuación, en la Tabla 1 se recopilan algunas propiedades generales y otras más específicas (película o filme) del LDPE y de los grados comerciales EBA empleados en este Trabajo.

Propiedades	Unidad	LDPE	EBA 3%	EBA 8 %	EBA 13 %	EBA 17 %	EBA 19 %	EBA 24 %	Método
Generales									
Índice de fluidez (190 ° C 2.16 Kg)	g/10min	0.3	0.3	0.5	0.3	0.4	0.6	4	ISO 1133
Contenido en acrilato de butilo	%	--	3	8	13	17	19	24	RMN
Densidad a 23 ° C	Kg/m ³	921	923	924	925	926	924	928	ISO 1183
Temperatura de fusión (T _m)	° C	110	--	105	101	96	92	83	ISO 306
Película (1)									
Espesor	µm	200	125	125	200	100	100	100	Interno
Resistencia al impacto (F ₅₀)	g	900	600	>850	>1500	--	1300	--	ISO 7765-1
Resistencia al rasgado (DM/DT)	N	750/1100	400/600	750/850	1260/1340	--	420/470	--	ISO 6483-2
Resistencia a la tracción en rotura	MPa	19/20	25	24/25	20/22	15/17	15/18	9	ISO 527-3
Alargamiento en el punto de rotura	%	650/730	500/700	680/710	570/600	833	800/850	820	ISO 527-3

(1) Relación de soplado 1: 2.5 ; Altura de línea de enfriamiento 50 cm; DM (Dirección Máquina en el sentido de salida de la boquilla); DT (Dirección transversal); PEBD= Polietileno de baja densidad (Alcudia® PE-033); EBA= Copolímeros de etileno-acrilato de butilo: EBA 3% (Alcudia® PA-303), EBA 8 % (Alcudia® PA-805), EBA 13 % (Alcudia® PA-1303), EBA 17 % (Alcudia® PA-1704), EBA 19% (Alcudia® PA-1906).

I.3. Modificación química en estado fundido. Transesterificación

Obtener un nuevo material, o lograr que un material existente mantenga o mejore sus propiedades para satisfacer una determinada aplicación, sin que ello suponga el detrimento de otras características exigibles y siempre dentro de un coste asumible, es el fin último del diseño y desarrollo de los materiales. En concreto, la modificación química de materiales poliméricos como alternativa y en ocasiones única vía para la síntesis de nuevos materiales supone un gran reto en el área de la ciencia y tecnología de polímeros ya que requiere del conocimiento profundo de distintas áreas (reactividad química (cinética), termodinámica, reología...) así como de distintas técnicas y operaciones de procesado necesarias para la obtención de sistemas funcionalizados que aúnen las propiedades de pequeñas moléculas activas convencionales, con aquellas intrínsecas de los polímeros de alto peso molecular.

Las transformaciones químicas de los polímeros no tienen como única finalidad variar las propiedades de los polímeros convencionales, sino también la de sintetizar polímeros con aplicaciones muy específicas. Es indiscutible que la obtención de dichos polímeros a partir de polímeros de gran consumo como son las poliolefinas ofrece grandes perspectivas de futuro como demuestran las diferentes áreas en donde estos sistemas han encontrado un alto grado de aplicación: a) química, resolviendo problemas asociados con los procedimientos convencionales de las reacciones químicas; b) biológica, tanto en el área farmacéutica y agrícola como en el de la alimentación y c) tecnológica, con aplicaciones específicas en una gran variedad de

procesos¹. Las reacciones de funcionalización de poliolefinas se pueden llevar a cabo durante el proceso de polimerización (olefina + monómero funcionalizado) o sobre el propio polímero una vez polimerizado (Figura 1). En este último caso hay que distinguir entre la funcionalización de una poliolefina por modificación química o injerto y la funcionalización de un copolímero de poliolefina donde el comonómero puede tener posibilidades reactivas para la funcionalización, este es el caso de los copolímeros de etileno con alcohol vinílico² (EVOH) obtenidos mediante la hidrólisis del copolímero EVA, o el de los copolímeros de etileno con ácido acrílico^{3,4} (EAA).

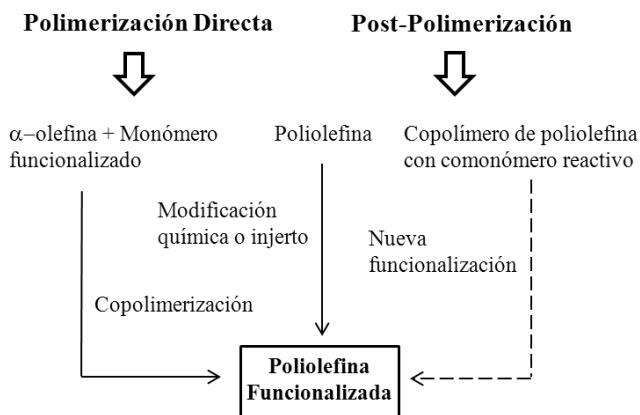


Fig. 1. Esquema general de las diferentes vías de obtención de poliolefinas funcionalizadas.

¹Chung, M., "Functional Polyolefins for Energy Applications" *Macromolecules* **46** (17), (2013), 6671-6698.

²Milani, R., Gleria, M., Gross, S., De Jaeger, R., Mazzah, A., Gengembre, L., Frere, M., Jama, C., "Surface Functionalization with Phosphazenes: Part 6. Modification of Polyethylene-Co-Polyvinylalcohol Copolymer Surface Plates with Fluorinated Alcohols and Azobenzene Derivatives Using Chlorinated Phosphazenes as Coupling Agents" *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* September Volume **18**, Issue 3, (2008), pp 344-351.

³Scaffaro, R., Botta, L., Mistretta, M.C., Caradonna, F., "Modification of carboxyl groups of poly(ethylene-co-acrylic acid) via facile wet chemistry method: A kinetic study" *Reactive & Functional Polymers* **70**, (2010), 189-200.

⁴Keisha B. Walters., Douglas E. Hirt. "Grafting of end-functionalized poly (tert-butyl acrylate) to poly(ethylene-co-acrylic acid) film" *Polymer* **47**, (2006), 6567-6574.

En este trabajo, se ha elegido el copolímero comercial de etileno-acrilato de butilo (EBA) para realizar las modificaciones químicas^{5,6} con los objetivos propuestos. En las poliolefinas, la funcionalización directa por polimerización siempre ha sido difícil por la complejidad de los procesos de polimerización establecidos en la industria, aunque recientemente la polimerización con catalizadores metallocénicos ha permitido obtener polímeros funcionalizados^{7,8} de interés.

Las reacciones de funcionalización post-polimerización, bien en homopolímeros o en copolímeros de poliolefinas, pueden realizarse con las dificultades que entraña, en disolución, en fundido o en estado sólido cuando la modificación es superficial, ya que ésta transcurre en fase heterogénea. Sin embargo, la escasa o nula miscibilidad que frecuentemente existe entre el polímero y los reactivos, hace que muchas de estas reacciones de modificación no sean viables a menos que la interfase sea continuamente renovada por la acción de la fuerza de cizalla. Es por ello, que dichas reacciones se hacen en estado fundido utilizando extrusoras (modo continuo) o bien mediante el empleo de reómetros de par de torsión operando en modo discontinuo. Las operaciones de procesado en fundido (operaciones de mezclado) llevadas a cabo sobre los materiales poliméricos tienen por objeto, bien formular una materia prima de carácter polimérico mediante la incorporación de los correspondientes aditivos (estabilizantes,

⁵Hu, G-H., Lambla, M., "Catalysis and reactivity of the transesterification of ethylene and alkyl acrylate copolymers in solution and in the melt" *Polymer* Volume **35**, (1994), Number 14.

⁶Hjerberg T., Lakso, J.E., "Functional Group Efficiency in Adhesion between Polyethylene and Aluminum" *Journal of Applied Polymer Science* Vol. **37**, (1989), 1287-1297.

⁷Chung, T.C., Xu, G., "Metallocene-Mediated Olefin Polymerization with B-H Chain Transfer Agents: Synthesis of Chain-End Functionalized Polyolefins and Diblock Copolymers" *Macromolecules* **34** (23), (2001), 8040-8050.

⁸Kaminsky W., Fernandes, M., "Discovery and development of metallocene-based polyolefins with special properties" *Polyolefins Journal*, Vol. **2**, (2015), No. 1 1-16.

pigmentos, cargas,...), o bien obtener un material con una forma apropiada (operaciones de moldeo). Las operaciones que suelen denominarse como procesado reactivo se llevan a cabo en los equipos diseñados para las operaciones de mezclado y, éstos, pasan a la consideración de reactores químicos cuando en ellos tiene lugar la modificación química de, al menos, un reactivo de carácter macromolecular.

El término “*procesado reactivo*” el cual se ha utilizado para describir las modificaciones químicas que tienen lugar durante las operaciones de transformación de los polímeros en estado fundido, presenta ventajas frente a las otras vías de modificación tales como: el empleo de tiempos de reacción cortos, la posibilidad de hacer el proceso en continuo (extrusión reactiva), de carácter medioambiental, ya que evitan el empleo de disolventes, y de carácter económico, por los beneficios industriales que supone el uso de equipos convencionales de procesado frente a los procedimientos que siguen las pautas de la química tradicional. En cualquier reacción química, el grado de mezcla de los reactivos es fundamental para el rendimiento del proceso. Así, para que la reacción de modificación de una poliolefina en estado fundido tenga interés aplicado hay que solventar algunas desventajas o dificultades como son: la necesidad de alcanzar un mezclado óptimo de los reactivos, así como la de mantener un control preciso de la estabilidad del fundido (ver Figura 2) evitando en la medida de lo posible reacciones de degradación no deseadas, las cuales en la mayoría de los casos están condicionadas por la temperatura del fundido, la cizalla y la presencia de oxígeno.

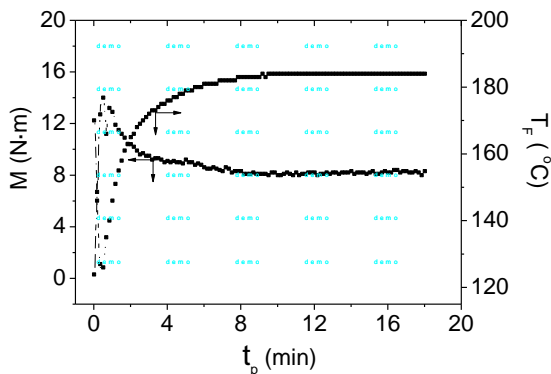
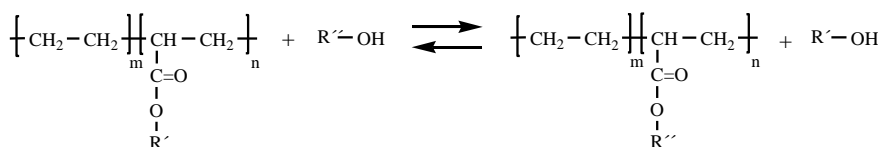


Fig. 2. Reograma obtenido en la transesterificación del EBA 8%. Parámetros de control de estabilidad del fundido: torque o momento de fuerza (M); tiempo de procesado (t_p); temperatura del fundido (T_F).

Inicialmente, durante la etapa de alimentación se produce un descenso brusco en el interior de la cámara de reacción debido a la transferencia de calor al polímero EBA, al mismo tiempo, se observa un aumento progresivo en el valor del torque como consecuencia del llenado de la cámara de reacción. Finalmente, el fundido alcanza valores estables de torque y de temperatura a la cual ocurre la transesterificación.

En las reacciones en estado fundido también se producen ralentizaciones o disminuciones de rendimiento debido a impedimentos estéricos, baja estabilidad térmica de reactivos e incompatibilidades entre polímero y reactivos, entre otros, pudiendo llegar a constituir un serio inconveniente. Además, los procesos de purificación necesarios para la caracterización de los productos de reacción, que habitualmente se llevan a cabo mediante el empleo de técnicas como la extracción sólido-líquido o procesos de disolución/precipitación, suponen un aumento considerable del tiempo por ciclo. Todo ello, ha hecho que aunque el procesado reactivo de poliolefinas se ha establecido ya hace

algunos años, los trabajos realizados en esta área se han reducido a resultados de laboratorios industriales publicándose muy poco al respecto en la bibliografía especializada. Se pueden encontrar excelentes revisiones sobre la modificación química de poliolefinas⁹ y, en particular acerca de la transesterificación de varios copolímeros de etileno con grupos polares estudiándose las cinéticas con compuestos modelo de bajo peso molecular.^{10,11,12,13} Dicha reacción de transesterificación¹⁴ entre un éster y un alcohol para generar otro éster es ampliamente conocida en química orgánica y en química macromolecular (ver Figura 3).



R' = Metilo, Etilo, Butilo

Fig. 3. Reacción de transesterificación de un copolímero de etileno-acrilato de alquilo.

La transesterificación, depende en gran medida del grupo alquilo (R') del éster según el siguiente orden de reactividad: Metilo (Me) > Etilo (Et) > Butilo (Bu). Un aumento en el número de carbonos de la cadena alquílica, disminuye el poder electrófilo del carbonilo por efecto

⁹Moad, G., "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion" *Progress in Polymer Science* **24**, (1999), 81.

¹⁰Hu, G.H., Flat J.J., Lambla, M., "Exchange and free radical grafting reactions in reactive extrusion" *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **75**, (1993), 137-157.

¹¹Hu, G.H., et al. "Transesterification reaction of poly (ethylene-co-vinyl acetate) with alcohols. A kinetic study in solution and in the bulk" *Journal of Applied Polymer Science* **46(6)**, 1992, 1039-1044.

¹²Hu, G.H., Lorek, S., Holl, Y., Lambla, M., "Catalytic aminolysis of acrylic copolymers in solution and in the melt. II. Comparison between styrenic and ethylenic copolymers" *J Polym Sci, Part A Polym chem.* **30**, 1992, 635-641.

¹³Hu, G.H., Triouleyre, S., Lambla, M., "Polymer Kinetic behaviour of chemical reactions in homogeneous and heterogeneous polymer melts" *Polymer* **38**, (1997), 545-550.

¹⁴Otera, J., "Transesterification" *Chemical Reviews* **93**, (1993), 1449.

inductivo (+I) y aumenta su impedimento estérico,¹⁵ lo cual hace disminuir su reactividad frente al ataque de reactivos nucleófilos.

Además, otros factores como: la estabilidad por resonancia del grupo saliente, poder nucleófilo del reactivo y temperatura de reacción deben considerarse ya que pueden afectar de manera muy importante a la reactividad global de la reacción.

Por otro lado, el empleo de compuestos organometálicos como catalizadores¹⁶ en este tipo de reacciones de transesterificación¹⁷ en estado fundido, se ha visto incrementado en los últimos años ya que suponen una alternativa interesante a la catálisis básica y ácida convencional y, en algunos casos, la única vía posible de funcionalización. Dichos compuestos actúan en la reacción como ácidos de Lewis (especies deficitarias en electrones) y son capaces de activar sustratos con electrones libres en su estructura química como alcoholes (R-OH) o aminas (R-NH₂), aumentando su poder nucleófilo y favoreciendo así la reacción con un éster. Existe gran controversia acerca de la forma en que estos compuestos actúan en la reacción, ya que por ejemplo compuestos tales como el acetato de zinc conocido por ser uno de los catalizadores más eficientes en la síntesis de poliésteres no es capaz de catalizar la reacción de transesterificación entre copolímeros EVA, EBA y alcoholes. Sin embargo, diferentes compuestos basados en estaño mucho menos eficientes en síntesis de poliésteres, presentan una mayor actividad catalítica en dicha reacción de transesterificación. Es por ello, que la elección del catalizador

¹⁵Hu, G.H., Lambla, M., "Catalysis and reactivity of the transesterification of ethylene and alkyl acrylate copolymers in solution and in the melt" *Polymer* **35**(14), (1994), 3082-3090.

¹⁶Poller, R. C., "Organotin Chemistry" *Journal of Organometallic Chemistry* **239**, (1982), 189.

¹⁷Poller, R.C., Retout, S.P., "Organotin compounds as transesterification catalysts" *Journal of Organometallic Chemistry* **173**, (1979).

depende en gran medida del sistema reactivo bajo estudio.¹⁸ La diferente actividad catalítica que presentan estos compuestos en la reacción de transesterificación se atribuye a la electronegatividad del átomo metálico, la fuerza electro-donadora de los sustituyentes orgánicos entorno al metal, y su capacidad para activar sustratos mediante la formación de complejos de tipo alcóxido,^{19,20} los cuales, se consideran intermedios clave en la catálisis de la reacción (ver Figura 4). La formación de estos complejos se encuentra favorecida cuando el subproducto que acompañan al alcóxido es más volátil, tal y como ocurre para la reacción del óxido de dibutil estaño (DBTO) con un grupo alcohol. Por otro lado, algunos autores han observado que la mayor o menor solubilidad de estas especies alcóxido²¹ en el fundido puede ser determinante para que la transesterificación se produzca.

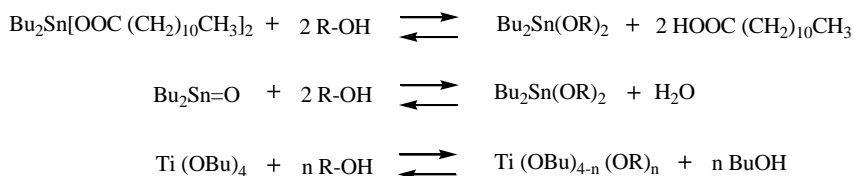


Fig. 4. Reacción de formación de complejos de tipo alcóxido a partir de un ácido de Lewis y un alcohol. Bu = C₄H₉; Bu₂Sn=O (óxido de dibutil estaño); Bu₂Sn(OOC(CH₂)₁₀CH₃)₂ (dilaurato de dibutil estaño); Ti (OBu)₄ (tetrabutóxido de titanio (IV)).

¹⁸Hu, G.H., Sun, Y-J., Lambla, M., "Catalysis of the transesterification of poly[ethylene-co-(vinyl acetate)] by organometallic compounds in the melt" *Makromol. Chem.* **194**, (1993), 665– 675.

¹⁹Hu, G.H., Sun, Y.J., Lambla, M., "Catalysis of the transesterification of poly [ethylene-co-(vinyl acetate)] by organometallic compounds in the melt". *Die Makromolekulare Chemie* **194(2)**, (1993) 665-675.

²⁰Pesneau, I., Grégoire, M., Michel, A., "Catalytic aspect of chemical modifications of polymers by transesterification: NMR study with model compounds". *Journal of Applied Polymer Science* **79(9)**, (2001), 1556-1562.

²¹Batista, A., Lemos A., Márcio, J.S., "Tin Catalyzed Esterification and Transesterification Reactions: A Review". International Scholarly Research Network ISRN, *Renewable Energy* Volume (2012), Article ID 142857, 13 pages.

En este Trabajo, se probaron diferentes catalizadores para evaluar su eficiencia en la reacción de transesterificación del EBA con diferentes fotoestabilizantes HALS de bajo peso molecular. De entre todos los catalizadores utilizados: óxido de dibutil estaño (DBTO), óxido de dimetil estaño (DMTO), dilaurato de dibutil estaño (DMTL), tetra-butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$), acetato de zinc $\text{Zn}(\text{ac})_2$, ácido p-toluensulfónico (PTSA), únicamente el DBTO dio lugar a la reacción de transesterificación. Es por ello, que la transesterificación del EBA se ha realizado empleando DBTO como catalizador y variando las condiciones de las reacciones para el estudio. Para llevar a cabo las reacciones en fundido se ha empleado un mezclador interno tipo Banbury con extrusor acoplado, un reómetro de par de torsión y un mini-extrusor de doble husillo con capacidades volumétricas de 1000, 50 y 7 cm^3 respectivamente.

I.4. Modificación química de polímeros con radiación microondas

El empleo de microondas (MW) para la obtención de nuevos polímeros tiene ventajas notables frente al clásico calentamiento convencional.²² En los últimos años, el número de publicaciones dentro del área de síntesis y modificación de polímeros por microondas^{23,24,25,26,27,28} ha experimentado un crecimiento exponencial,

²²Kappe, C.O., "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis". *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, (2004), 6250–6284.

²³Wiesbrock, F., Hoogenboom, R., Schubert, U.S., "Microwave Assisted Polymer Synthesis: State-of-the-Art and Future Perspectives" *Macromol. Rapid. Commun.* **25**, (2004), 1739–1764.

²⁴Helmut, S., Ritter, H., "Microwave Assisted Hydroxyalkylamidation of Poly (ethylene-co-acrylic acid) and Formation of Grafted Poly (ε-caprolactone) Side Chains". *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **45**, (2007), 3659–3667.

²⁵Goretzki, C., Krlej, A., Steffens, C., Ritter, H., "Green Polymer Chemistry: Microwave-Assisted Single-Step Synthesis of Various methacrylamides and polymethacrylamides directly from methacrylic acid and amines". *Macromol. Rapid. Commun.* **25**, (2004), 513–516.

y en muchos casos, ha resultado ser una vía alternativa a los métodos convencionales en lo que respecta al ahorro energético, mejor rendimiento de las reacciones, mayor pureza de los productos y un mayor control de los parámetros de reacción.

El uso de MW se puede considerar una forma selectiva de activación de la reactividad química porque en tanto la aplicación de energía térmica supone un incremento de la energía de todas las moléculas, la radiación microondas activa de manera preferente o exclusiva solo algunas de ellas. Las transformaciones que siguen a esta activación pueden resultar sin embargo similares a las observadas en condiciones térmicas. Las MW son ondas electromagnéticas situadas en el rango de frecuencias que varía desde 0,3 a 300 GHz siendo 2,45 GHz la frecuencia más extensamente utilizada tanto en aparatos de uso doméstico como en reactores de síntesis. Dentro del espectro de frecuencias, estas se sitúan entre las ondas de radio y los infrarrojos con longitudes de onda (λ) comprendidas entre 1 m y 1 cm.

La Química con microondas se basa en la denominada “*calefacción microondas dieléctrica*”. Este tipo de calefacción,²⁹ en la que solo se ve afectada la rotación de las moléculas, depende de la capacidad de las sustancias para absorber la radiación y convertirla en calor. En un proceso convencional mediante calentamiento térmico, la transferencia

²⁶Bezduzhna, E., Ritter, H., “Microwave-Assisted Esterification of Methacrylic Acid and Polymer-Analogous Esterification of Poly[ethylene-co-(acrylic acid)] with Dissimilar Phenols” *Macromol. Rapid. Commun.* **28**, (2007), 443–448.

²⁷Singha, V., Kumara, P., Sanghib R., “Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides – A review” *Progress in Polymer Science* **37**, (2012), 340– 364.

²⁸Chien, W-C., Yu Yang-Y, Chen P-K., Yu, Hui-H., “Microwave-assisted synthesis and characterization of poly (acrylic)/SiO₂-TiO₂ core-shell nanoparticle hybrid thin films” *Thin Solid Films* **519**, (2011), 5274–5279.

²⁹Michael, D., Mingos, P., R. Baghurst, D., “Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry” *Chem. Soc. Rev.* **20**, 1991, 1-47.

de calor se produce inicialmente a través de las paredes del recipiente antes de llegar a los reactantes. Sin embargo, el empleo de MW hace que dicha transferencia de calor³⁰ se inicie directamente en el interior del medio, el cual puede ser un sólido, una disolución, o por extensión un determinado medio de reacción.

Los dos mecanismos a través de los cuales se produce la transferencia de energía se conocen como rotación dipolar y conducción iónica. En ambos casos, las moléculas bien sean dipolos o especies iónicas tratan de orientarse con el campo eléctrico de la radiación microondas consiguiéndose de esa forma la transferencia de energía. La capacidad de una sustancia para convertir dicha radiación en calor se determina a partir del factor de disipación ($\tan \delta$) cuyo valor se calcula a partir de la siguiente expresión: $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ en donde ϵ'' corresponde a la eficiencia con la que la radiación electromagnética es convertida en forma de calor y ϵ' corresponde con la capacidad de polarización de las moléculas sometidas al campo eléctrico (constante dieléctrica). En general, un aumento del valor de $\tan \delta$ se traduce en una mayor eficiencia de absorción microondas por parte de las moléculas y por tanto en una mayor velocidad de calentamiento lo que supone una clara ventaja frente al sistema de calentamiento convencional. Otra de las grandes ventajas que ofrece el calentamiento por microondas es la posibilidad de llevar a cabo las reacciones secuencialmente de forma automática mediante el empleo de accesorios de auto-muestreo “*autosampler*” acoplados al reactor, lo cual supone un gran ahorro de tiempo así como una mejor y más rápida

³⁰Kappe, C. O., “Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis” *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2004, 6250–6284.

optimización del proceso frente al protocolo convencional. Además, recientemente el empleo de técnicas acopladas, como la espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier FTIR³¹, Raman³² y UV-Vis³³ ha hecho posible el seguimiento *in situ* de las reacciones de una forma más controlada.

Otro de los aspectos a considerar cuando se emplea esta técnica, es la posibilidad de realizar los procesos de extracción sólido-líquido asistida por microondas. Esta técnica, conocida por sus siglas en inglés (MAE)^{34,35,36,37,38} ha resultado tener ciertas ventajas frente a los métodos de extracción clásicos como son: reducir enormemente los tiempos de extracción, posibilidad de realizar las extracciones por encima del punto de ebullición del disolvente mediante el uso de reactores cerrados, emplear volúmenes menores de disolvente, etc. Es por ello, que la química con microondas está ganando terreno paulatinamente a los métodos convencionales tanto en el sector académico como en el industrial. En este Trabajo, las microondas se han empleado para llevar a cabo diferentes reacciones de funcionalización en disolución y extracciones sólido-líquido.

³¹Heller, E., Lautenschläger, W., Holzgrabe, U., "Real time observation of microwave-enhanced reactions via fast FTIR spectroscopy" *Tetrahedron Letters* **50**, (2009), 1321–1323.

³²Pivonka, D.E., Empfield, J.R., "Real-Time in Situ Raman Analysis of Microwave-Assisted Organic Reactions". *Appl. Spectrosc.* **58**, (2004), 41– 46;

³³Gareth, S.G., Elander, N., Stone-Elander, S.A., "UV Monitoring of Microwave- Heated Reactions— A Feasibility Study". *Chem. Eur. J.* **8**, (2002), 2255–2260.

³⁴Strandberg C., Albertsson., A-C., "Chromatographic Analysis of Antioxidants in Polymeric Materials and Their Migration from Plastics into Solution" *Adv. Polym. Sci.* (2008), **211**, 117–157.

³⁵Eskilsson, C.S., Björklund, E., "Review Analytical-scale microwave-assisted extraction" *Journal of Chromatography A* **902**, (2000), 227–250.

³⁶Möller, J., Strömberg, E., Karlsson S., "Review Comparison of extraction methods for sampling of low molecular compounds in polymers degraded during recycling" *European Polymer Journal* **44**, (2008), 1583–1593.

³⁷Burman, L., Albertsson, A-C., "Evaluation of Long-Term Performance of Antioxidants Using Prooxidants Instead of Thermal Acceleration" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* Vol. **43**, (2005), 4537–4546.

³⁸Freitag, W., and Oswald, J., "Fast Separation of Stabilizers from Polyolefins by Microwave Heating" *Die Angew. Makrom. Chem.* **115**, (1990), 181-185.

I.5. Fotoquímica en estado sólido polimérico

Otra forma de activación selectiva de la reactividad química tratada en esta Tesis se orienta hacia las reacciones inducidas por luz en estado sólido polimérico ya que posibilitan rutas de conversión totalmente inaccesibles mediante activación térmica. Algunos de los procesos fotofísicos que experimentan las moléculas cuando absorben radiación electromagnética en el rango del UV-Vis, conducen a estados electrónicos excitados singlete y triplete (S_1 , S_2 , T_1 , T_2 , ...) tal y como se muestra en la Figura 5.

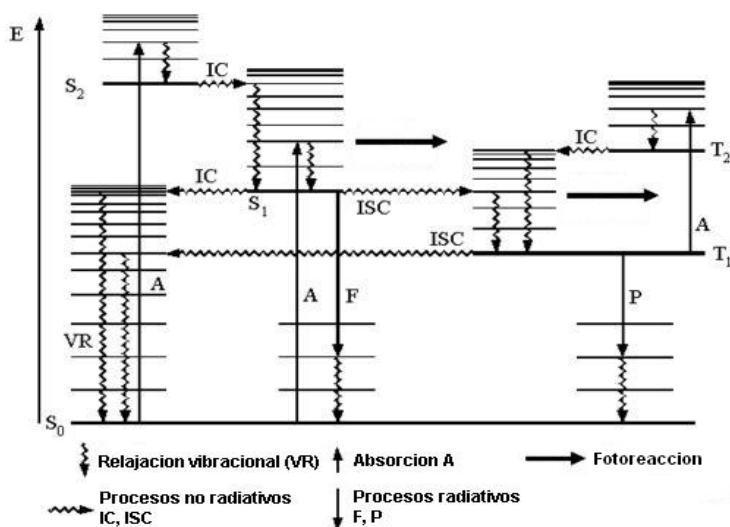


Fig. 5. Diagrama de Jablonski de los diferentes procesos fotofísicos que experimentan las moléculas cuando interactúan con la luz UV-Vis. Conversión Interna (IC); Cruce Intersistema (ISC); Fluorescencia (F); Fosforescencia (P).

Dichos estados excitados de las moléculas pueden dar lugar a fotorreacciones^{39,40} de fragmentación, transposición, ciclo-adición,

³⁹Hoffmann, N., "Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis" *Chem. Rev.*, **108** (3), (2008), 1052–1103.

etc... en las cuales las bandas de absorción UV-Vis se asocian con transiciones electrónicas en la capa de valencia.

Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquellos más débilmente atraídos por el conjunto de núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares (OM) expresados como combinaciones lineales de orbitales atómicos de dicha capa de valencia. En el caso de los compuestos orgánicos dichos OM se pueden clasificar en:

1.-Orbitales σ y σ^* . Son orbitales moleculares localizados a lo largo del eje de unión de los átomos. Los orbitales σ generan una densidad electrónica elevada en la región inter-nuclear teniendo un carácter fuertemente enlazante. Los orbitales σ^* , como todos los orbitales anti-enlazantes, presentan un plano nodal perpendicular al eje del enlace en la región inter-nuclear y tienen un acentuado carácter anti-enlazante.

2.-Orbitales π y π^* . Estos orbitales se emplean en la descripción de los enlaces múltiples. Las regiones de mayor densidad electrónica correspondiente a los mismos son aquellas colaterales al eje del enlace. El carácter enlazante o anti-enlazante de estos orbitales es menos acentuado que el de los orbitales σ .

3.-Orbitales n. Estos orbitales moleculares tienen un acentuado carácter local y describen pares electrónicos libres asociados con heteroátomos (O, S, N, Halógenos...). Energéticamente tienen carácter no-enlazante. A continuación en la Figura 6 se representan de manera esquemática la distribución energética de los OM y sus transiciones electrónicas más importantes.

⁴⁰Fagnoni, M., Dondi, D., Ravelli, D., Albini, A., "Photocatalysis for the Formation of the C–C Bond" *Chem. Rev.* **107** (6), (2007), 2725–2756.

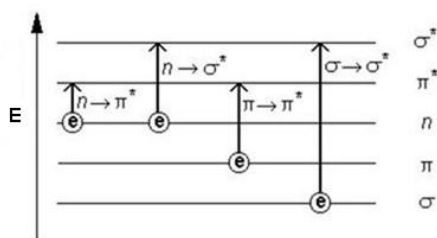


Fig. 6. Transiciones electrónicas de la capa de valencia más importantes.

Según el esquema anterior las transiciones electrónicas posibles dentro de la capa de valencia pueden ser:

- 1.-Transiciones $\sigma\text{-}\sigma^*$. Se presentan en todos los compuestos orgánicos. Son en general de gran energía (UV lejano) e intensidad.
- 2.-Transiciones $n\text{-}\sigma^*$. Se presentan en compuestos con heteroátomos (O, N,...), generalmente en la región cercana a los 200 nm. La intensidad es variable dependiendo de la naturaleza del orbital n.
- 3.-Transiciones $\pi\text{-}\pi^*$. Presentes solo en compuestos insaturados. En ausencia de conjugación estas transiciones se presentan en el UV lejano. Dan lugar a bandas intensas que pueden aparecer en el UV cercano si hay dobles enlaces conjugados.
- 4.-Transiciones $n\text{-}\pi^*$. Presentes en aquellos compuestos insaturados con heteroátomos (grupos carbonilo, nitro, azo, tiocarbonilo). Dan lugar a bandas débiles usualmente en la región UV-cercano (baja energía de transición).
- 5.-Transiciones $\sigma\text{-}\pi^*$ y $\pi\text{-}\sigma^*$. Son posibles solo en compuestos insaturados. Son de baja intensidad en el UV lejano (carecen de interés práctico).

La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia UV-Vis están basadas en las transiciones 3 y 4 en donde se requiere que los compuestos aporten un sistema de electrones π (grupos cromóforos, compuestos con dobles enlaces, sistemas aromáticos, etc.). Las energías de excitación en las transiciones π - π^* son medianamente altas, correspondiendo a la región UV lejano y cercano, mientras que las n - π^* son considerablemente menores, correspondiendo al UV-cercano y a la región visible del espectro.

La aplicación de la fotoquímica para la obtención de nuevos materiales poliméricos presenta un gran interés ya que es posible reducir el número de reactivos que intervienen en un proceso, es por ello que las reacciones fotoquímicas son particularmente interesantes dentro del contexto de una química sostenible (*green chemistry*).

Además, las reacciones son llevadas a cabo habitualmente a temperaturas próximas a la ambiente, con el consiguiente ahorro energético, alta selectividad del proceso, y gran control espacio-temporal sobre las fotorreacciones. Con estas propiedades, se puede esperar que la aplicación industrial de reacciones fotoquímicas deba permitir procesos simples con escasa o nula generación de residuos. En general los métodos fotoquímicos resultan competitivos cuando:

- No existen procedimientos convencionales equivalentes.
- Se consiguen selectividades que reducen la producción de residuos.
- Se reduce considerablemente el número de pasos del proceso.
- La activación puede ser realizada mediante el empleo de luz solar.

I.6. Degradación y estabilización de poliolefinas

Con carácter general, es conocido en el ámbito de los materiales poliméricos su sensibilidad a experimentar procesos de degradación debido a la acción de diversos agentes ambientales. En particular, las poliolefinas de uso en exteriores se encuentran expuestas a la acción conjunta de la radiación solar, calor, oxígeno y humedad lo que hace que el tiempo de uso de estos materiales sea limitado. Además, la presencia de trazas de impurezas y/o irregularidades estructurales formadas durante las etapas de síntesis, procesado y almacenamiento, hacen que dichos procesos de degradación sean más rápidos de lo esperado. Es por ello, que en ciertas aplicaciones, la estabilización adecuada de estos materiales se hace imprescindible.

Los diferentes procesos de degradación que experimentan las poliolefinas transcurren a través de radicales y en presencia de oxígeno. Inicialmente, la ruptura homolítica de enlaces C-H lábiles presentes en el polímero, conduce a la formación de radicales ($P\cdot$) que reaccionan con el oxígeno del medio dando lugar a la formación de especies de tipo peróxido e hidroperóxido. En la actualidad, estos hidroperóxidos son considerados como los responsables de la iniciación de los procesos de degradación que se producen en buena parte de los polímeros comerciales, y en especial en las poliolefinas, cuya cadena principal está formada principalmente por carbono e hidrógeno. La degradación oxidativa^{41,42} de las poliolefinas es un proceso complejo donde es difícil separar la contribución térmica de la fotoquímica ya que ambas degradaciones transcurren a través de radicales libres y solo se diferencian en la etapa de iniciación y en los productos finales. En

⁴¹Schnabel, W., "Polymer Degradation: Principles and Practical Applications" (1981).

⁴²Hawkins, W. L., "Polymer Degradation and Stabilization" (1984).

los procesos de degradación ambiental, esto es, a bajas temperaturas, el mecanismo oxidativo se inicia principalmente por la acción de la radiación solar (degradación foto-oxidativa). Las poliolefinas por su naturaleza saturada no deberían absorber la radiación solar ya que a la superficie terrestre llega por la acción filtrante de la atmósfera solo la radiación de longitud de onda superior a 290-300 nm, dependiendo del área geográfica y de las condiciones ambientales. Sin embargo, como ya hemos mencionado anteriormente, las poliolefinas contienen impurezas e irregularidades estructurales formadas por grupos cromóforos capaces de extender su cola de absorción hacia longitudes de onda superiores a los 300 nm (Tabla 2).

Tabla 2. Energías de enlace correspondientes a la región espectral UV-vis.

Región	λ (nm)	ν (cm^{-1})	ΔE (kcal/mol)
Ultravioleta	200	50000	143
	250	40000	114
	300	33333	95
	350	28571	87
	400	25000	71
Visible	500	20000	57
	600	16666	48
	700	14286	41

Energías de disociación de enlace (kcal/mol): C-H: $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ (~98, 94, 91);
 $\text{CH}_3\text{CO-H}$ (88); $\text{CH}_3\text{CO-CH}_3$ (82); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-OH}$ (43); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-OCH}_2\text{CH}_3$ (34).

Dichas impurezas pueden ser grupos carbonilo (C=O), hidroperóxidos (POOH), restos de catalizador cationes metálicos, dobles enlaces carbono-carbono (C=C) etc, y son las responsables del

inicio de los procesos de fotodegradación.^{43,44} A continuación en la Figura 7 se muestran de manera simplificada las estructuras de algunas de ellas.

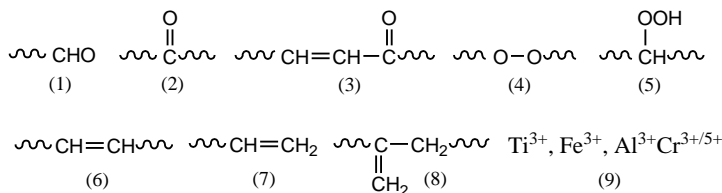


Fig. 7. Estructuras de las impurezas más comunes en los polímeros comerciales: (1) Aldehídos; (2) Cetonas; (3) Cetonas α,β insaturadas; (4) Peróxido de cadena; (5) Hidroperóxidos; (6) dobles enlaces de cadena cis-trans; (7) vinilos; (8) vinilidenos; (9) cationes metálicos

La degradación ambiental o envejecimiento natural de una poliolefina puede simularse mediante el empleo de sistemas de irradiación artificial acortando notablemente el tiempo necesario para provocar cambios en algunas de sus propiedades, lo cual, resulta de gran interés industrial (ver Anexo 1).

El otro campo de investigación que se ha tratado en esta Tesis lo constituye el área de estabilización de poliolefinas. La protección de los materiales poliméricos frente al proceso de degradación oxidativa es un requisito necesario para la aplicación y que ha de particularizarse en función de las condiciones y entorno de uso del material. En particular, para la aplicación agrícola como filme de larga duración, el uso de sistemas de fotoestabilización muy eficientes se hace absolutamente imprescindible, siendo la incorporación de aditivos⁴⁵ el método empleado habitualmente en la industria para conseguir ese objetivo. De

⁴³Rabek, J.F., Ed. Mechanisms of Photohysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Wiley, Chichester, (1987).

⁴⁴Rabek, J.F., "Photostabilization of Polymers. Principles and applications" Elsevier N.Y., (1990).

⁴⁵Murphy, J., "Additives for plastics, Handbook" Elsevier, Oxford, U.K., (1996).

forma general, los estabilizantes pueden actuar mediante cuatro mecanismos: absorbentes/apantallantes UV, desactivadores de estados excitados, descomponedores de hidroperóxidos y atrapadores de radicales. Los dos primeros mecanismos son exclusivos de la vía fotoquímica, y los dos últimos, que forman el conjunto de los denominados antioxidantes, son comunes a las degradación térmica y fotoquímica. Sin embargo, hay que señalar que los estabilizantes suelen actuar por más de un mecanismo y, en general, se les clasifica por el que actúan de forma más eficiente. De forma esquemática, en la Figura 8, se muestra la secuencia de degradación operante en una poliolefina, así como los mecanismos de estabilización que sirven para inhibir o retardar los procesos de termo- y foto-oxidación del material.

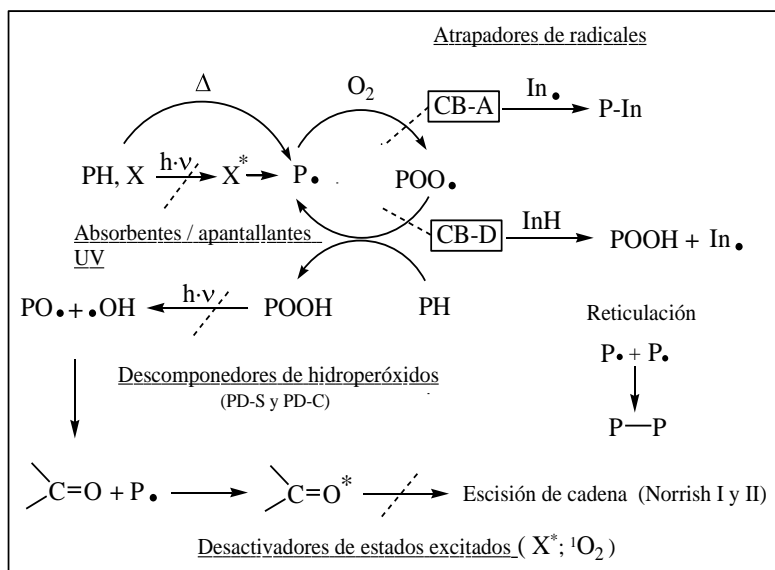


Fig. 8. Esquema general de los procesos de degradación y estabilización de poliolefinas. PH= poliolefina; X= traza de impureza; CB-A= mecanismo aceptor de radicales; CB-D= mecanismo dador de radicales; PD-S= proceso estequiométrico descomponedor de hidroperóxidos; PD-C= proceso catalítico descomponedor de hidroperóxidos; 1O_2 = oxígeno singlete.

Inicialmente, por acción del calor o la luz mediante el proceso de absorción por impurezas (X), en el polímero (PH) pueden generarse radicales ($P\cdot$) como consecuencia de la ruptura de enlaces C-H lábiles.

En este punto del proceso, la fotoestabilización puede lograrse mediante el empleo de absorbentes /apantallantes UV que eviten la formación de especies excitadas (X^*).

A continuación, los radicales ($P\cdot$), reaccionan con el oxígeno dando lugar a la formación de radicales de tipo peróxido ($POO\cdot$), los cuales, pueden capturar un átomo de hidrogeno de otra macromolécula (PH) para formar especies hidroperóxido ($POOH$)^{46,47} y a su vez un nuevo radical ($P\cdot$). El empleo de compuestos atrapadores de radicales permite controlar la formación de estos hidroperóxidos en esta primera etapa del ciclo oxidativo. A su vez los $POOH$ se descomponen por ruptura del enlace lábil O-O por la acción de la luz solar y/o calor generando macrorradicales alcóxido ($PO\cdot$) y radicales hidroxilo ($HO\cdot$). Estos radicales reactivos centrados en oxígeno son capaces de capturar hidrógeno de la cadena principal generando nuevos radicales ($P\cdot$) y en el caso de los ($PO\cdot$) evolucionar a grupos carbonilo. Los compuestos capaces de evitar dichas reacciones se conocen como descomponedores de hidroperóxidos. Además hay que señalar, que también son posibles las reacciones de acoplamiento entre los radicales ($P\cdot$) ó ($PO\cdot$) las cuales pueden dar lugar a procesos de reticulación en el polímero.

Por otro lado, en la vía fotoquímica, los compuestos desactivadores de estados excitados son capaces de interaccionar con grupos carbonilo

⁴⁶Gugumus, F., "Re-examination of the role of hydroperoxides in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxides in polyethylene" *Polymer Degradation and Stability* **49**, (1995), 29.

⁴⁷Fanton, E., Tidjani, A., Arnaud, R., "Hydroperoxidation in the low-temperature thermooxidation of linear low density polyethylene" *Polymer* **35**, (1994), 433.

evitando reacciones de fragmentación en la cadena macromolecular (escisión de cadena). Además, estos compuestos pueden desactivar impurezas en su estado excitado (X^*) inhibiendo la formación de radicales ($P\cdot$) y también, oxígeno singlete (1O_2) el cual puede reaccionar con dobles enlaces dando lugar a la formación de más hidroperóxidos.^{48,49} El 1O_2 corresponde al estado excitado de menor energía del oxígeno molecular en su estado fundamental (3O_2) y para su formación eficiente suele ser necesaria la presencia de un sensibilizador adecuado.

Por otro parte, las operaciones en fundido de poliolefinas requieren la adición de estabilizantes de procesado para impedir su degradación térmica. El sistema habitualmente empleado en la industria para tales fines consiste en la combinación de un fenol impedido (atrapador de radicales) y un fosfito orgánico (descomponedor de hidroperóxidos). En el Anexo 2 se muestran las estructuras químicas de los estabilizantes de procesado empleadas en este Trabajo, así como algunos ejemplos de estabilizantes de poliolefinas que actúan por los diferentes mecanismos mencionados anteriormente.

Algunas de las técnicas más importantes empleadas en este Trabajo para el estudio de la degradación y estabilización de los polímeros han sido la espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), la espectroscopia UV-Vis y otras más especiales como por ejemplo las medidas de quimioluminiscencia (CL) que aparece descrita en el Anexo 3. La fotodegradación oxidativa de una poliolefina se puede seguir a

⁴⁸Howard C.Ng., Guillet, J.E., "Singlet Oxygen Initiation of Polymer Photooxidation: Photolysis of cis-1,4-Poly(isoprene hydroperoxide)" *Macromolecules* **11** (5), (1978), 929–937.

⁴⁹Rabek, J.F., Rånby, B., "The role of singlet oxygen in the photooxidation of polymers" *Photochemistry and Photobiology* **28** (4-5), (1978), 57–569.

partir de la formación de las distintas especies de oxidación con el tiempo mediante FTIR. Dichas especies de oxidación corresponden principalmente a los foto-productos de las reacciones de fragmentación Norrish tipo I y II (ver Figura 9).

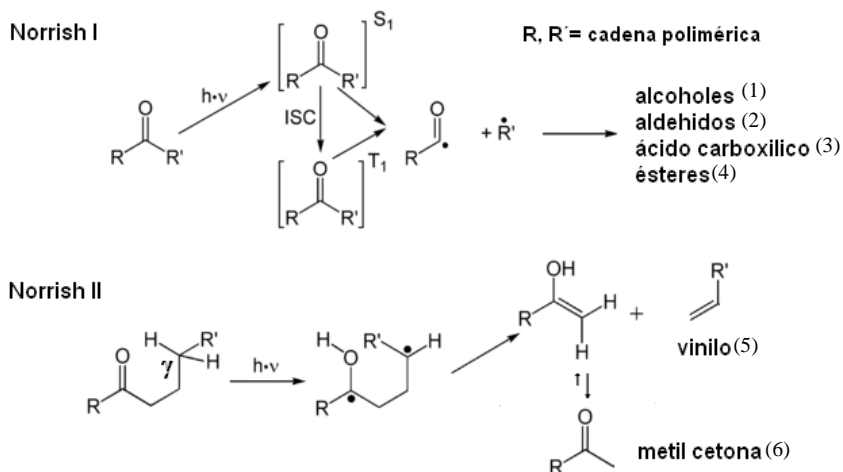


Fig. 9. Reacciones primarias de fotofragmentación Norrish tipo I y II de grupos cetona. Bandas IR características de especies formadas durante el proceso fotodegradativo: (1) 3416 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$; (2) 1725 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$; (3) $1700\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}=\text{O})$; (4) 1785 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ cíclicos, 1735 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ no cíclicos; (5) 908 cm^{-1} δ_{oop} ; (6) 1715 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$.

Durante la reacción Norrish de tipo I, el grupo carbonilo absorbe un fotón y es excitado al estado singlete provocando la ruptura homolítica del enlace en α al grupo carbonilo para dar dos fragmentos radicales, (el estado triplete puede ser alcanzado mediante cruce intersistema (ISC)). A su vez estos radicales pueden reaccionar con otros radicales de tipo $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\text{PO}\cdot$, $\text{POO}\cdot$, presentes en el ciclo degradativo (ver Figura 8) conduciendo a la formación de grupos alcoholes, ácido carboxílico, aldehídos y ésteres. En la reacción Norrish de tipo II, la absorción de un fotón provoca la captura intramolecular de un

hidrógeno mediante un plegamiento de la cadena en forma de ciclo de 6 miembros generándose un birradical como intermedio de la fotorreacción, el cual se fragmenta dando lugar a una metil cetona y un grupo vinilo como productos finales.

Las bandas de infrarrojo características de todas las especies de oxidación formadas hace posible el seguimiento de la fotodegradación del material con el tiempo. Dichas reacciones de fragmentación Norrish disminuyen el peso molecular del polímero lo que influye negativamente en las propiedades mecánicas del material. Así, la determinación de las propiedades mecánicas en función del tiempo de fotoenvejecimiento acelerado da idea del avance de la degradación por escisiones de cadena. Por último, cabe añadir, que aunque algunos copolímeros de etileno con monómero polar presentan además otras reacciones de degradación térmica debido a la presencia de grupos polares en su estructura,^{50,51,52,53} estas no tienen ninguna influencia cuando la aplicación se desarrolla a temperatura ambiente.

1.6.1. Fotoestabilización de poliolefinas con HALS

El proceso de fotodegradación oxidativa se puede retardar de manera muy eficaz mediante el empleo de aminas impedidas conocidas por su acrónimo en inglés como (HALS, “*Hindered Amine Light Stabilizers*”).

⁵⁰Jager, K.M., Dammert, R.C., Sultan, B.-Å., ”Thermal Degradation Studies of Different Polar Polyethylene Copolymers” *Journal of Applied Polymer Science* **84**, (2002),1465–1473.

⁵¹Sultan, B.-Å., Soervik, E., “Thermal Degradation of EVA and EBA-A Comparison. I. Volatile Decomposition Products” *Journal of Applied Polymer Science* Vol. **43**, (1991), 1737.

⁵²Sultan, B.-Å., Soervik, E., “Thermal Degradation of EVA and EBA-A Comparison. II. Changes in Unsaturation and Side Group Structure” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **43**, (1991) 1747-1759.

⁵³Sultan, B.-Å., Soervik, E., “Thermal Degradation of EVA and EBA-A Comparison. Molecular Weight Changes” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **43**, (1991), 1761-1771.

Desde su aparición en los años 70, los HALS se han convertido en el sistema de fotoestabilización de polímeros más importante siendo imprescindibles en aplicaciones de larga duración a la intemperie. La estructura de los HALS se basa en la 2,2,6,6-tetrametil-piperidina, y salvo alguna excepción,⁵⁴ la mayor parte de los compuestos comerciales se derivan de la 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-4-ona, conocida también como triacetonaamina (TAA).

La gran eficiencia de fotoestabilización de los HALS se debe a que pueden actuar como atrapadores de radicales libres, descomponedores de hidroperóxidos,⁵⁵ desactivadores de estados excitados⁵⁶ y agentes complejantes de metales de transición, quedando excluido su empleo como absorbentes UV ya que por lo general estos compuestos no presentan elevadas absorciones.

Dentro de los mecanismos atrapadores de radicales de los HALS,^{57,58} la formación de radicales nitrosilo^{59,60} ($>\text{NO}\cdot$) se considera clave en el proceso de fotoestabilización, y su elevada eficiencia se atribuye a un proceso cíclico en el cual estos radicales pueden ser regenerados (ver Figura 10).

⁵⁴Lai, J.T., Son, P. N., Jennings, E., "Hindered Diazacycloalkanones as Ultraviolet Stabilizers and Antioxidants" *ACS Symp. Ser.* **280**, (1985), 91-98.

⁵⁵Fairgrieve, S.P., MacCallum, J.R., "Hindered Amine Light Stabilizers: A proposed photo-stabilization mechanism" *Polymer Degradation and Stability* **8(2)**, (1984), 107-121.

⁵⁶Ballardini, R., Beggato, G., Bortolus, P., Fautitano, A., Buttafava, A., Gratani F. "Quenching of singlet oxygen by hindered amine light stabilisers. A flash photolytic study" *Polymer Degradation and Stability* **7(1)**, 1984, 41-5.

⁵⁷Schwetlick, K.; Habicher, W. D., "Antioxidant action mechanisms of hindered amine stabilisers" *Polymer Degradation and Stability* **78**, (2002), 35.

⁵⁸Step, E.N., Turro, N.J., Gande, M.E., Klemchuk, P.P., "Mechanism of Polymer Stabilization by Hindered-Amine Light Stabilizers (HALS)". Model Investigations of the Interaction of Peroxy Radicals with HALS Amines and Amino Ethers" *Macromolecules* **27 (9)**, (1994), 2529-2539.

⁵⁹Geuskens, G., Nedelkos, G., "The oxidation of hindered amine light stabilizers to nitroxyl radicals in solution and in polymers". *Polymer Degradation and Stability* **19(4)**, (1987), 365-378.

⁶⁰Dagonneau, M., Ivanov, V.B., Rozantsev, E.G., Sholle, V.D., Kagan, E.S., "Sterically Hindered Amines and Nitroxyls as Polymer Stabilizers". *Journal of Macromolecular Science -Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **22**, (1982), 169.

El impedimento estérico debido a los grupos metilo geminales en posiciones 2 y 6 del radical nitrosilo, (estable a temperatura ambiente) hace que su tiempo de vida sea adecuado para la captura de los radicales ($P\cdot$) formados durante la degradación del polímero.

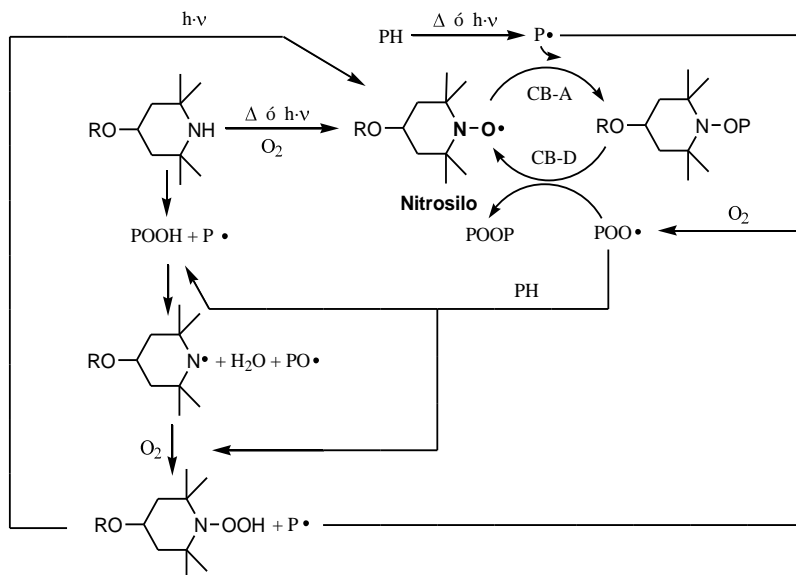


Fig. 10. Mecanismo general de acción de los HALS en el ciclo fotooxidativo de una poliolefina (PH).

Sin embargo, durante la fotoxidación de una poliolefina, la reacción de los radicales ($P\cdot$) con el oxígeno presente se produce a mayor velocidad que con los radicales nitrosilo.^{61,62,63} Aunque este hecho, hizo

⁶¹Grattan, D.W., Carlsson, D.J., Wiles, D.M., "Polyolefin photo-stabilisation mechanisms. Reactions of tetramethylpiperidine derivatives in model systems". *Polymer Degradation and Stability* **1(1)**, (1979), 69–84.

⁶²Bowry, V.W., Ingold, K.U., "Kinetics of nitroxide radical trapping. 1.Solvent effects" *J. Am. Chem. Soc.* **114**(13), (1992), 4983-92.

⁶³Bowry, V.W., Ingold, K.U. "Kinetics of nitroxide radical trapping. 2. Structural effects" *J. Am. Chem. Soc.* **114**(13), (1992) 4992-6.

que se replantearan de nuevo los mecanismos de regeneración propuestos, algunos autores^{64,65} han sugerido que la elevada eficiencia de los HALS se debe a asociaciones formadas por enlace de hidrógeno entre radicales ($>\text{NO}\cdot$) y especies POOH así como a la formación de complejos de transferencia de carga con radicales peróxido. Tales asociaciones provocan un aumento localizado de la concentración de radicales ($>\text{NO}\cdot$) lo que hace que su reacción con los radicales alquilo sea competitiva frente a la reacción de estos últimos con el oxígeno.

Por otro lado, la eficiencia estabilizadora de los HALS se puede ver afectada por los estabilizantes de procesado empleados en las poliolefinas, dando lugar a efectos de sinergia o antagonismo^{66,67} que dependen tanto de la naturaleza de los estabilizantes utilizados como de su aplicación particular. Otro factor a tener en cuenta, es la eliminación de la matriz polimérica de cantidades significativas del estabilizante HALS como consecuencia de procesos de volatilización, exudación y extracción que pueden provocar una disminución drástica de su función estabilizadora. Estas pérdidas suelen estar favorecidos en materiales poliméricos con un alto grado de cristalinidad, y también en el caso de materiales en forma de filmes o fibras en donde la relación superficie/volumen es elevada. En el caso de algunas poliolefinas, los estabilizantes de bajo peso molecular o de tipo oligomérico son

⁶⁴Sedlář, J., Petrůj, J., Pác, J., Navrátil, M., "Polymer photostabilization by HALS derivatives: the role of piperidine-hydroperoxide association" *Polymer* **21**(1), (1980), 5–7.

⁶⁵Grattan, D.W., Reddoch, A.H., Carlsson, D.J., Wiles, D.M., "Polymer photostabilization by piperidine derivatives: The role of nitroxide-hydroperoxide complexing" *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **16**(3), (1978), 143–148.

⁶⁶Lucki, J., Rabek, J.F., Rånby, B., "Photostabilizing effect of hindered piperidine compounds: Interaction between hindered phenols and hindered piperidines" *Polymer Photochemistry* **5**(1–6), (1984), 351–384.

⁶⁷Yamashita, H., Ohkatsu, Y., "A new antagonism between hindered amine light stabilizers and acidic compounds including phenolic antioxidant". *Polymer Degradation and Stability* **80**(3), (2003), 421–426.

excluidos de la parte cristalina difundiéndose rápidamente a través de las regiones amorfas del material. La disminución de la concentración del estabilizante durante el procesado, almacenamiento y uso del material es consecuencia directa de una elevada movilidad del estabilizante, además de la baja compatibilidad con la matriz debido a las diferencias de polaridad matriz-aditivo existentes.

Es por ello, que en los últimos años los HALS han experimentado una evolución estructural para aumentar su eficiencia en aplicaciones agrícolas de larga duración así, las únicas estructuras adecuadas por su eficiencia son las de elevado peso molecular.

Los materiales fotoestabilizados con HALS experimentan degradación no solo por la exposición prolongada a la intemperie sino también por la interacción que experimentan con diversos productos químicos, atmósferas ácidas o con los productos de descomposición de compuestos fitosanitarios (pesticidas). El uso combinado de pesticidas⁶⁸ que contienen en su estructura cloro y azufre afecta negativamente a la eficiencia estabilizante de los HALS haciendo que la duración de los filmes agrícolas sea mucho menor. La foto-descomposición de dichos pesticidas genera especies ácidas (HCl , H_2SO_4 ,...) que reaccionan con los HALS lo cual impide la formación de los radicales nitrosilo responsables del efecto fotoestabilizante (ver Figura 11).

Para inhibir en la medida de lo posible estas reacciones ácido –base, los estabilizantes HALS han evolucionado estructuralmente a derivados con menor basicidad⁶⁹ según el siguiente orden de pKa: N-H (8.0-9.7)

⁶⁸De Liñan, C., “Vademécum de productos fitosanitarios y nutricionales” 18ª Ed., Ediciones Agrotécnicas, S.L., Madrid, (2002).

⁶⁹Propisil, J., “Aromatic and heterocyclic amines in polymer stabilization”. *Adv. Polym. Sci.* **124**, (1995), 87-189.

>N-R (8.5-9.2) >N-OH (6.1-4.3) >N-OR (~4.2) >N-COR (2.0) lo cual mejora su eficacia.

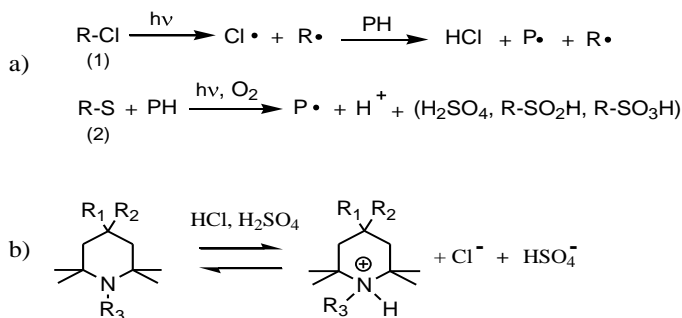


Fig. 11. (a) Foto-descomposición de pesticidas basados en cloro o azufre. (b) Interacción de especies ácidas con los HALS.

En particular, para filmes agrícolas de larga duración, donde se emplean pesticidas frecuentemente, las estructuras de tipo N-H han sido sustituidas por las de tipo N-R y N-OR, siendo estas últimas las que mejor eficiencia estabilizante presentan.

En el presente Trabajo se han empleado estructuras HALS de bajo peso molecular N-R y N-OR con un grupo hidroxilo reactivo en posición 4 del anillo de piperidina para la transesterificación del copolímero EBA. Los nuevos materiales funcionalizados con HALS se estudiaron tomando como referencia un EBA aditivado con el HALS comercial Tinuvin NOR 371 considerado como el más eficiente para la aplicación agrícola.

Los resultados obtenidos en esta Tesis y la importancia científico técnica que supone el hecho de poder obtener nuevas poliolefinas funcionalizadas con grupos fotoestabilizantes HALS de bajo peso molecular N-R y N-OR en un proceso en fundido, ha permitido

presentar una solicitud de Patente⁷⁰ por parte de la empresa REPSOL, así como la primera publicación de esta Memoria: “Photostabilization study of ethylene–butyl acrylate copolymers functionalized in the molten state with hindered amine light stabilizers (HALS)” *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2146-2152.

1.7. Reticulación de poliolefinas

La modificación posterior a su síntesis de las propiedades de un polímero mediante el injerto de funcionalidades específicas se realiza con el fin de obtener un nuevo material, el cual resultaría difícil de obtener mediante síntesis directa a partir de sus monómeros. En particular, la reticulación de polímeros es un método comúnmente empleado para tales fines debido a los cambios que provoca en algunas de sus propiedades mecánicas⁷¹ y otras características tales como rigidez, solubilidad, permeabilidad y, resistencia térmica lo que da lugar a un gran número de posibles aplicaciones que dependerán del mayor o menor grado de reticulación del material.

La reticulación, consiste es un proceso en el que se forman enlaces covalentes entre átomos de carbono de la misma o diferentes cadenas macromoleculares que constituyen el polímero, además, estas uniones inter-cadena pueden formarse también a través de un grupo funcional actuando como puente de unión entre ambas.

A continuación en la Figura 12 se muestran de manera esquemática algunas de las diferentes morfologías que pueden presentar las

⁷⁰Espí, E.; Fontecha, A.; Calvo, M.R.; Real, A. I.; Catalina, F.; López-Vilanova, L.; Peinado, C. Filmes para sistemas de cultivo intensivo bajo cubierta plástica que contengan copolímeros acrílicos funcionalizados con grupos fotoestabilizantes NOR-HALS. 08/09/2008 Solicitud nº Reg. P200802677.

⁷¹Stepho, R.F.T., “Cross-Linked Polymers”. Copyright, *ACS Symposium Series*, Foreword, (1988).

poliolefinas en función del grado de ramificación y en el caso de estar reticulada.

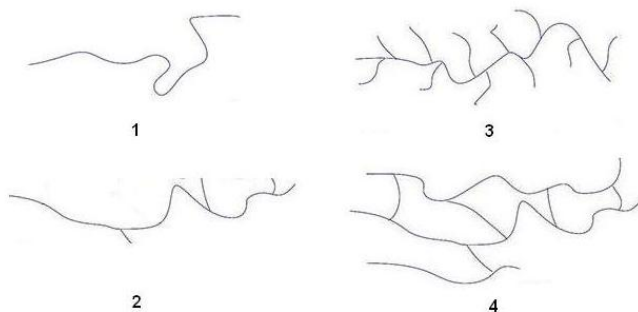


Fig. 12. Diferentes morfologías que pueden presentar las poliolefinas: lineal (1); poco ramificada (2); ramificada (3); reticulada (4).

Habitualmente, la reticulación de poliolefinas se puede llevar a cabo por métodos físicos mediante el empleo de radiación de alta energía⁷² por métodos químicos con peróxidos,⁷³ u organo-silanos⁷⁴ o bien vía fotoquímica a partir de foto-iniciadores bimoleculares de captura de hidrógeno como por ejemplo la benzofenona.^{75,76}

Dicha reticulación se produce como consecuencia de la generación de radicales libres centrados en carbono que por recombinación dan lugar a la formación de la red tridimensional reticulada en el polímero (ver Figura 13).

⁷²Sangster, D.F., "The Effects of Radiation on High-Technology Polymers". Copyright, ACS Symposium Series, Foreword **15**, (1989).

⁷³Pedernera, M.N., Sarmoria, C., Vallés, E.M., Brandolin, A., "An improved kinetic model for the peroxide initiated modification of polyethylene". *Polymer Engineering & Science* **39**(10), (1999), 2085–2095.

⁷⁴Shieh, Y-T., Hsiao, K-I., "Thermal properties of silane-grafted water-crosslinked polyethylene". *Journal of Applied Polymer Science* **70**(6), (1998), 1075–1082.

⁷⁵Baojun, Q., Yunhua, X., Wenfang, S., Bengt, R., "Photoinitiated crosslinking of low-density polyethylene. 6. Spin-trapping ESR studies on radical intermediates" *Macromolecules* **25**(20), (1992), 5215–52.

⁷⁶Baojun, Q., Yunhua, X., Wenfang, S., Bengt, R., "Photoinitiated crosslinking of low-density polyethylene". 7. Initial radical reactions with model compounds studied by spin-trapping ESR spectroscopy" *Macromolecules* **25**(20), (1992), 5220–5224.

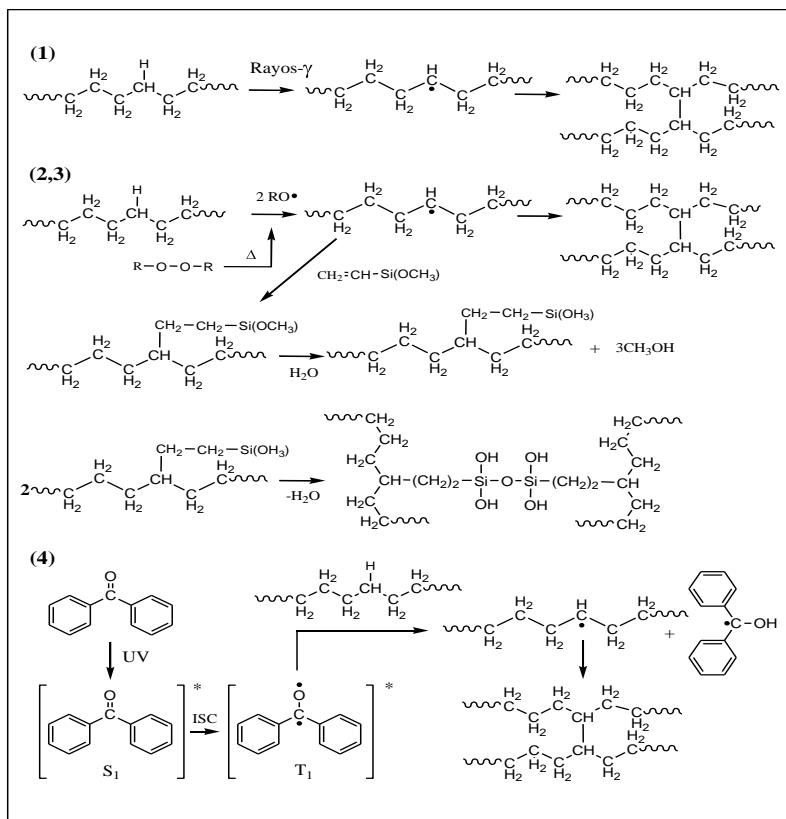


Fig. 13. Representación esquemática de la reticulación térmica y fotoquímica del polietileno: (1) Radiación γ de alta energía; (2) Peróxidos; (3) Silanos; (4) Foto-iniciador.

El grado de reticulación alcanzado variará según el método empleado, por ejemplo, se ha observado que la utilización de peróxidos conduce en algunos casos a grados de reticulación mayores si se comparan con los obtenidos cuando se utilizan silanos o radiación de alta energía.⁷⁷ No obstante, cabe señalar que la reticulación de poliolefinas con peróxidos se realiza en estado fundido y depende en

⁷⁷Lazár, M., Rado, R., Rychlý J., "Crosslinking of polyolefins" *Advances in Polymer Science* **95**, (1990), 149-197.

gran medida de múltiples factores como son: la temperatura de operación, concentración y tipo de peróxido, peso molecular, distribución de pesos moleculares ramificación, concentración de grupos vinilo terminales del polímero, etc... que hacen que no siempre sea posible alcanzar grados de reticulación elevados. Hay que señalar que la aparición de reticulación en una poliolefina, aún a muy baja extensión, puede producir cambios notables en algunas de sus propiedades como son el aumento de la su resistencia térmica y mecánica.

Alternativamente, la reticulación foto-inducida en estado sólido de poliolefinas puede llevarse a cabo mediante el empleo de un fotoiniciador de tipo bimolecular como la benzofenona (BP), que bajo la acción de la luz UV da lugar a reacciones de reducción por captura de hidrogeno sobre la cadena hidrocarbonada generando macrorradicales que finalmente por recombinación conducen a la reticulación del polímero. (En el Anexo 4 se incluye el estudio preliminar llevado a cabo sobre la fotorreticulación de un copolímero EBA aditivado con benzofenona y HALS encontrándose una mejora en las propiedades mecánicas en ambos casos). Otra posible vía de reticulación, se realiza en polímeros funcionalizados con grupos cromóforos capaces de sufrir reacciones pericíclicas bajo la acción de la luz UV-Vis. En química orgánica, una reacción pericíclica es un tipo de reacción en donde el estado de transición de una molécula presenta una geometría cíclica y la reacción transcurre a través de un mecanismo concertado, es decir, tanto la ruptura como la formación de enlaces se producen en un solo paso. Las reacciones pericíclicas pueden clasificarse en: electrocíclicas, de cicloadición, sigmatrópicas, y transferencia de grupo, entre otras.

En algunas de ellas como las de cicloadición, se pierden enlaces de tipo π en favor de la formación de nuevos enlaces de tipo σ , en otras sin embargo como las sigmatrópicas se producen simples reacciones de reordenamiento de los enlaces.

Dentro de las reacciones de cicloadición, éstas se pueden clasificar en función del número de electrones de tipo π involucrados en la reacción en: [2+2], [2+4], [4+4] etc. Algunos ejemplos importantes de este tipo de reacciones de cicloadición son las que se dan en compuestos como el ácido cinámico,⁷⁸ cumarina⁷⁹ o antraceno^{80,81} siendo posible en algunos casos llevar a cabo la reacción de manera reversible mediante el empleo de diferentes longitudes de onda de irradiación.

Actualmente, el creciente interés por los polímeros fotosensibles se debe en parte, a la facilidad con la que se pueden inducir cambios en alguna de sus propiedades cuando estos polímeros son irradiados con la longitud de onda adecuada (fotorreticulación). Además, las reacciones fotoquímicas que experimentan los grupos cromóforos anclados pueden ser de utilidad para el estudio de la dinámica molecular de las cadenas poliméricas. También, la posibilidad de llevar a cabo las fotorreacciones de forma reversible puede resultar de gran utilidad para

⁷⁸Sung, S-J., Cho, K-Y., Hah, H., Lee, J., Shim, H-K., ^b, Park, J-K., "Two different reaction mechanisms of cinnamate side groups attached to the various polymer backbones" *Polymer* 47(7), (2006), 2314–2321.

⁷⁹Tanaka, K., Fujiwara, T., "Enantioselective [2 + 2] Photodimerization Reactions of Coumarins in Solution" *Org. Lett.*, 7(8), (2005), 1501–1503.

⁸⁰Zheng Y., Micic, M., Sarita V. M., Mabrouki, M., Andreopoulos, F.M., , Veeranjanyulu, K., , Si, M.P., Leblanc, R.M., "PEG-Based Hydrogel Synthesis via the Photodimerization of Anthracene Groups" *Macromolecules*, 35(13), (2002), 5228–5234.

⁸¹Roof, A.C., Tillman, E.S., Raleigh, E.M., Roland, A.M., Miller, D.J., Sarry, L.R., "Mechanistic investigation of 9-bromoanthracene photodimers as initiators in atom transfer radical polymerization" *Polymer* 47(10), (2006), 3325–3335.

el desarrollo de nuevas aplicaciones como la “autorreparación” de materiales poliméricos, debido al control que se tiene sobre la densidad de reticulación mediante el empleo de diferentes tiempos y longitudes de onda de irradiación. (ver Anexo I sistema de irradiación *MACAM*).

Por último, algunos autores⁸² han encontrado que las reacciones de cicloadición en este tipo de polímeros solo dependen de la dosis de irradiación total recibida y no del tiempo o la intensidad de irradiación (ley de reciprocidad Bunsen-Roscoe). Es por ello, que a bajas intensidades de irradiación, la cicloadición se puede llevar a cabo simplemente aumentando el tiempo de irradiación, lo cual, puede ser una ventaja frente a sistemas en los que solo intervienen especies radicales libres.

⁸²Huyck, R.H., Trenor, S.R., Love, Brian. J., Long, T.E., “Photodimerization of Coumarin Functionalized Poly(alkylAcrylate) and Poly(alkyl Methacrylate) Random Copolymers: Influence of Copolymer Composition on Photocrosslinking” *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **40**, (2008), 9–15.

I.7.1. Fotorreticulación de polímeros funcionalizados con antraceno

Aunque existen numerosos trabajos publicados de polímeros modificados con grupos antraceno en la cadena principal o en las cadenas laterales mediante reacciones^{83,84} de modificación o copolimerización en disolución de poliésteres, poliuretanos, poliacrilatos etc., sin embargo, son muy escasos los estudios enfocados a la funcionalización de poliolefinas con estos grupos cromóforos de antraceno.

El antraceno experimenta con facilidad fotorreacciones de cicloadición [4+4] a través de un sistema π de 8 electrones. Durante la cicloadición, el anillo central es más fácilmente oxidable o reducible ya que los anillos de los extremos conservan su sistema aromático intacto lo que es energéticamente más favorable. La fotorreducción en ausencia de oxígeno del anillo central del antraceno da lugar a la formación del dímero (ver Figura 14) el cual puede revertir al antraceno de partida bien vía fotoquímica o mediante un tratamiento térmico a temperatura elevada.⁸⁵

Es por ello, que se ha destacado la importancia de llevar a cabo la fotorreacción en ausencia de oxígeno para impedir la formación de especies de tipo endoperóxido.^{86,87}

⁸³Connal, L.A., Vestberb, R., Hawker, C.J., Qiao, G.G., "Fabrication of Reversibly Crosslinkable, 3-Dimensionally Conformal Polymeric Microstructures" *Adv. Funct. Mater.* **18**, (2008), 3315–3322.

⁸⁴Zheng Y., Micic, M Mello,S.V., Mabrouki, M., Andreopoulos, F.M., Konka, V., Pham, Si.M., Leblanc, R.M., "PEG-Based Hydrogel Synthesis via the Photodimerization of Anthracene Groups" *Macromolecules* **35(13)**, (2002).

⁸⁵Goldbach, J.T., Russell, T.P., Penelle, J., "Synthesis and Thin Film Characterization of Poly(styrene-block-methyl methacrylate) Containing an Anthracene Dimer Photocleavable Junction Point" *Macromolecules* **35 (11)**, (2002), 4271–4276.

⁸⁶Wan, J.K.S., McCormick, R.N., Baum, E.J., Pitts, J.N., "The Roles of Molecular Structure and Environment in the Reactivity of Excited States" *J. Am. Chem. Soc.* **87(20)**, (1965), 4409–4414.

⁸⁷Kim,Y-W., Chae, K-H., "Effects of Oxygen on the Photochemical Behaviors of Methacrylic Homopolymer Containing Anthracene Groups" *Journal of Photoscience* **9(3)**, (2002), 5763.

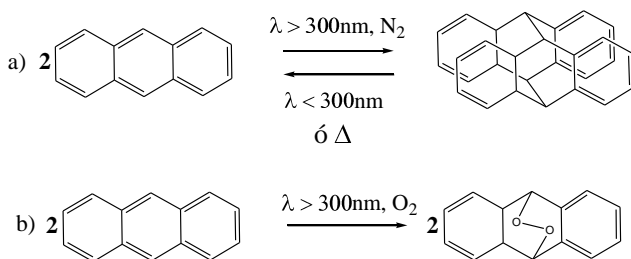


Fig. 14. Reacción del antraceno: (a) formación de endoperóxido; (b) fotodimerización reversible.

Asimismo, es importante destacar que las especies endoperóxido pueden sufrir posteriores reacciones de fragmentación fotoquímica o térmica que dan lugar a radicales reactivos como los provenientes de la fotorreducción de antraquinonas (ver Figura 15), las cuales pueden conducir finalmente a la reticulación irreversible de algunos polímeros.⁸⁸

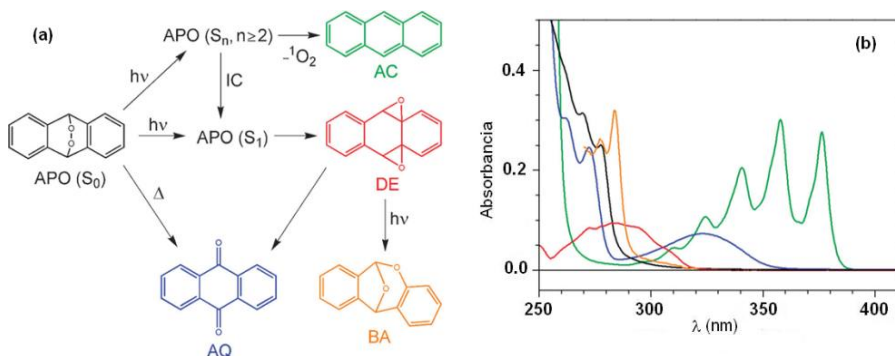


Fig. 15. (a) Reacciones de 9,10- endoperóxido de antraceno (APO) vía fotoquímica ó térmica: Antraceno (AC); Di-epóxido (DE); Antraquinona (AQ); Acetal bicíclico (BA); (b) Espectros de absorción UV-visible de los productos formados.

⁸⁸Zamotaev, P., Mityukhin, O., Luzgarev, S., "9,10-Anthraquinone derivatives as photoinitiators of crosslinking or degradation of polyethylene" *Polymer Degradation and Stability* **35**(3), (1992), 195–210.

Además, aunque estas especies endoperóxido podrían revertir de nuevo hacia el antraceno inicial, sin embargo, algunos autores han observado que la probabilidad de que esta reacción se produzca de manera espontánea es muy baja^{89,90}

La reactividad de los grupos cromóforos fotodimerizables que se encuentran unidos covalentemente a un polímero depende sobremanera de la propia estructura macromolecular del polímero. Para que la reacción de fotodimerización en estado sólido se produzca, los grupos reactivos deben encontrarse a la distancia y con la orientación adecuadas. Asimismo, los requerimientos que favorecen este tipo de fotorreacciones de cicloadición dependerán en cualquier caso del tipo de funcionalidad bajo consideración, es decir, la formación de fotodímeros resulta ser menos eficiente entre grupos cromóforos que requieren una orientación más restringida como en el caso del antraceno, que por ejemplo en compuestos de tipo α,β -insaturado como las cumarinas en los que son posibles hasta cuatro dímeros conformacionales. Otros factores como la concentración, reactividad e impedimento estérico del propio cromóforo, pueden influir en la reacción de fotodimerización aunque no de forma tan decisiva como la propia estructura del polímero.

Aunque sería difícil establecer un principio único que sirva para describir la correlación existente entre la estructura de un polímero y sus funcionalidades foto-reactivas, esta resulta de suma importancia cuando se pretende diseñar un material con características específicas.

⁸⁹Lauer, A., Dobryakov, A.L., et al. "Dual photochemistry of anthracene-9, 10-endoperoxide studied by femtosecond spectroscopy." *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**(19), (2011), 8723-8732.

⁹⁰Fudickar, W., Fery, A., et al. "Reversible Light and Air-Driven Lithography by Singlet Oxygen." *Journal of the American Chemical Society* **127**(26), (2005), 9386-9387.

De especial utilidad para tales fines resulta la comparación de ciertas propiedades físicas tales como la temperatura de transición vítrea (T_g), bandas de absorción y emisión de los polímeros con la fotorreactividad de los grupos cromóforos anclados.

La reacción de fotodimerización en estado sólido es fuertemente dependiente de la temperatura. Dicha reacción procede de manera muy lenta cuando el polímero se encuentra a una temperatura inferior a su T_g , sin embargo, incluso en estos casos es posible observar la emisión producida por el excímero (dímero excitado) en estado sólido. En realidad, la proximidad de dos grupos antraceno parece ser condición necesaria para la fotodimerización como evidencia el hecho de que la sustitución en posición 9 y/o 10 del antraceno retarda la fotodimerización más que la formación del excímero.⁹¹

Cuando la separación entre grupos antraceno es corta, la intensidad de emisión del excímero es alta, aun así, la conformación de ambos grupos antracenos puede no ser la adecuada para dar lugar a la formación del dímero.

El antraceno presenta una estructura de 14 electrones π con una energía de resonancia de 84 kcal/mol siendo su reactividad notablemente superior a la del benceno. La molécula presenta tres clases de posiciones α (1, 4, 5 y 8) β (2, 3, 6 y 7) y meso (9 y 10) lo cual posibilita la obtención de diferentes derivados mono y disustituídos.

La mono-sustitución se produce preferentemente en posiciones 9 o 10, lo cual no impide la dimerización del antraceno si esta se realiza en las condiciones experimentales adecuadas.

⁹¹Birks, J., B., "Photophysics of aromatic molecules" Wiley, London, Chap.7, (1970).

Por otra parte, la di-sustitución en posiciones 9 y 10 del anillo central del antraceno inhibe por completo la formación del dímero formándose únicamente especies de tipo endoperóxido. Además, se ha observado que la bromación de una de las posiciones del anillo central puede sensibilizar dicha reacción de foto-oxidación.⁹² En la Figura 16 se muestran las dos conformaciones posibles de los dímeros de antraceno monosustituídos en posición 9.

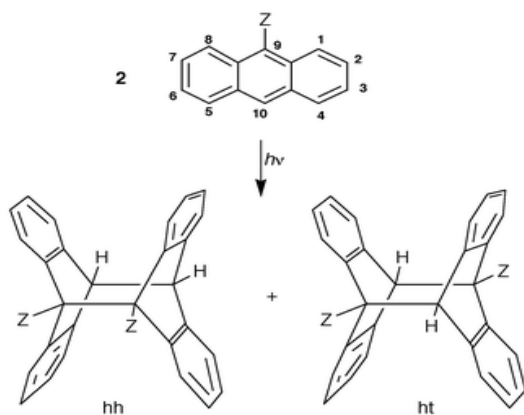


Fig. 16. Fotodimerización de antraceno monosustituído en posición 9 (meso) para dar fotodímeros cabeza-cabeza (*hh*) y cabeza-cola (*ht*).

Aunque en algunos casos es posible obtener el dímero (*hh*), sin embargo, cuando los sustituyente *Z* corresponden a cadenas poliméricas entonces la configuración más favorable es la (*ht*) debido al menor impedimento estérico.⁹³

⁹²Hargreaves, J., "Solid state photobleaching and photocrosslinking of copolymer containing the anthracene chromophores" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **27**, (1989), 203-216.

⁹³Applequist, D.E., Litle, R.L., Friedrich, E.C., Wall, R.E., "Anthracene Photodimers. I. Elimination and Substitution Reactions of the Photodimer of 9-Bromoanthracene" *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81 (2), pp 452-456

La movilidad segmental de las cadenas poliméricas resulta ser un factor determinante a la hora de evaluar la reactividad bimolecular entre grupos cromóforos de antraceno anclados al polímero (ver Figura 17).

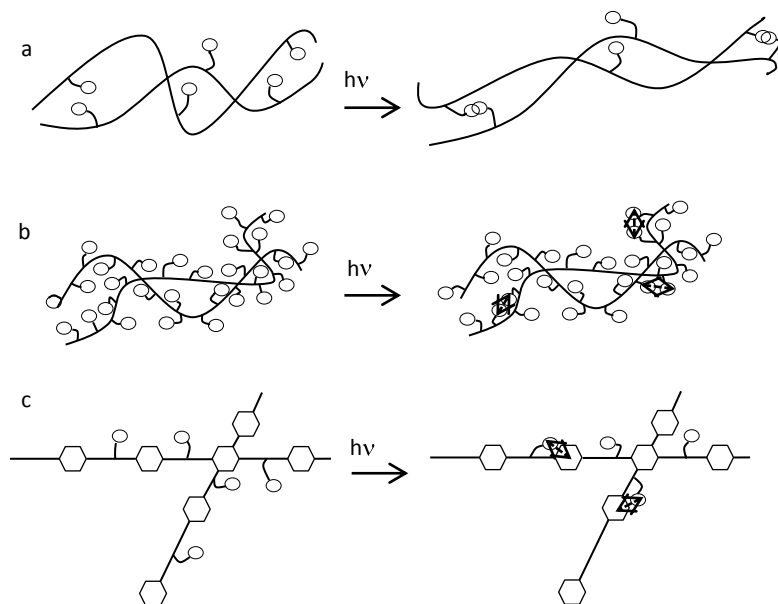


Fig. 17. Ilustración esquemática de tres tipos de polímeros funcionalizados con antraceno. a) Polímero de cadena flexible funcionalizado con baja densidad de grupos cromóforos de antraceno; Reactividad elevada; Fotodimerización a temperaturas moderadas. b) Polímero semi-rígido con elevada densidad de grupos cromóforos de antraceno; Reactivo a elevada temperatura; La formación de excímeros (hh) no produce fotodímeros. c) Polímero rígido con baja densidad de grupos cromóforos de antraceno. Reactividad baja; los grupos de la cadena principal pueden desactivar el estado excitado singlete de los grupos antraceno.

Este hecho, sugiere que el empleo de polímeros de cadena flexible representa una clara ventaja frente a aquellos con un mayor grado de rigidez, en ese sentido, las poliolefinas pueden resultar adecuadas en aquellas aplicaciones que se desarrollan a temperaturas próximas a la ambiente en donde el movimiento segmental de las diferentes cadenas macromoleculares se encuentra muy favorecido. (T_g muy por debajo de

la temperatura ambiente). Por otro lado, ya que la formación de un excímero depende de una interacción bimolecular, esta se encuentra favorecida en los casos en que la concentración de cromóforo en el polímero es elevada lo cual puede suponer una limitación para la reacción de fotodimerización. Asimismo, una alta concentración de cromóforo anclado puede desplazar la T_g a mayores valores de temperatura, dificultando el movimiento de las cadenas poliméricas y por lo tanto la formación de los dímeros. En la presente Tesis, se ha funcionalizado el copolímero EBA con el derivado comercial 9-hidroxi-metil-antraceno por transesterificación y se ha estudiado su capacidad de fotorreticulación. Los resultados obtenidos han dado lugar a la segunda publicación que se presenta en esta Memoria: *“Photochemical crosslinking of poly(ethylene butyl-acrylate) copolymers functionalized with anthracene moieties by reactive extrusion” Eur. Polym. J. 56 (2014) 69-76.*

I.7.2. Fotorreticulación reversible de polímeros funcionalizados con cumarina

Aunque las cumarinas fueron incorporadas por primera vez en polímeros a mediados de los años 60, el estudio de su fotorreactividad en medios poliméricos no se inició hasta algunos años después cuando algunos autores,⁹⁴ observaron que la gelificación fotoinducida de disoluciones de polioxazolinas funcionalizadas con cumarina, podía revertir de nuevo a la disolución inicial al irradiar con longitudes de onda corta por debajo de 300 nm. Estos resultados, dieron paso al

⁹⁴Chujo, Y., Sada, K., Saegusa, T., “Polyoxazoline having a coumarin moiety as a pendant group. Synthesis and photogelation” *Macromolecules* **23(10)**, (1990), 2693–2697.

estudio en poliacrilatos, poliamidas,⁹⁵ poliéteres^{96,97} y poliuretanos^{98,99} funcionalizados con diferentes derivados de cumarina observándose en algunos casos diferencias marcadas en las cinéticas de fotodimerización. En los últimos años estos polímeros funcionalizados están recibiendo especial atención debido a las propiedades intrínsecas de los compuestos de cumarina encontrando aplicación en áreas, relacionadas con la ciencia de materiales,¹⁰⁰ biomedicina¹⁰¹ etc. Una parte importante de los compuestos sustituidos de la cumarina son los derivados sustituidos en posición 7 como por ejemplo, la 7-hidroxicumarina (*umbeliferona*), la cual se considera como molécula de partida para la obtención de cumarinas más complejas (ver Figura 18).

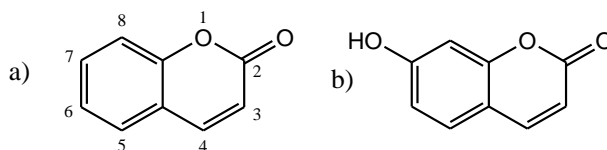


Fig. 18. Estructuras químicas de (a) cumarina y (b) 7-hidroxicumarina (*umbeliferona*).

⁹⁵Saigo, K., Shiwaqu, T., Hayashi, K., i Fujioka, K., Sukegawa, Makoto., Chen, Y., Yonezawa, N., Hasegawa, M., Hashimoto, T., "Optically active polyamides consisting of anti head-to-head coumarin dimer and α,ω -alkanediamine. Odd-even discrimination in chiral recognition ability depending on the number of the diamine component and correlation between the ability and crystallizability" *Macromolecules* **23**(11), (1990), 2830–2836.

⁹⁶Chen, Y., Jean, C-S., "Polyethers containing coumarin dimer components in the main chain. I. Synthesis by photopolymerization of 7,7'-(polymethylenedioxy) dicoumarins" *Journal of Applied Polymer Science* **64**(9), (1997), 1749–1758.

⁹⁷Chen, Y., Jean, C-S., "Polyethers containing coumarin dimer components in the main chain. II. Reversible photocleavage and photopolymerization" *Journal of Applied Polymer Science* **64**(9), (1997), 1759–1768.

⁹⁸Chen, Y., Chen, K-H., "Synthesis and reversible photocleavage of novel polyurethanes containing coumarin dimer components" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **35**(4), (1997), 613–624.

⁹⁹Chen, Y., Lin, J-J., "Optically-active polyurethanes containing coumarin dimer component: Synthesis, characterization, and chiral recognition ability" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **30**(13), (1992), 2699–2707.

¹⁰⁰Fang, J., Whitaker, C., Weslowski, B., Chen, M-S., Naciri, J., Shashidhar, R. "Synthesis and photodimerization in self-assembled monolayers of 7-(8-trimethoxysilyloctyloxy) coumarin" *J. Mater. Chem.* **11**, (2001), 2992–2995.

¹⁰¹Tian, Y., Akiyama, E., Nagase, Y., Kanazawa, A., Tsutsumi, O., Ikeda, T., "Liquid crystalline coumarin polymers. I. Synthesis and properties of side-group liquid crystalline polymers with coumarin moieties" *Macromolecular Chemistry and Physics* **201**(14), (2000), 1640–1652.

La fotodimerización de la cumarina fue descubierta por Ciamician y Silber en 1902 al irradiar con luz solar disoluciones de cumarina en etanol.¹⁰² Sin embargo, no fue hasta finales de los años 60 cuando algunos autores encontraron que la reacción de fotodimerización conducía a la formación de un anillo de ciclobutano con cuatro posibles dímeros conformacionales.^{103,104} Asimismo, posteriores estudios cinéticos¹⁰⁵ confirmaron que la velocidad de fotodimerización aumentaba en derivados de cumarina sustituidos con cadenas alquílicas largas, y en aquellos con un grupo metilo en posición 4 del anillo heterocíclico de 2-pirona (*piran-2-ona*).

La estereoquímica de los dímeros formados depende en gran medida de factores tales como la polaridad del medio y la concentración de cromóforo. Dicha polaridad, puede afectar de manera importante a los estados excitados formados durante la irradiación de la cumarina, así en medios con un carácter marcadamente polar, el estado singlete se encuentra favorecido, dando lugar a la formación de dímeros *syn*, mientras que en medios no polares o en presencia de un fotosensibilizador triplete de tipo benzofenona, la fotodimerización conduce mayoritariamente a la formación de dímeros de tipo *anti*^{106,107,108} (ver figura 19).

¹⁰²Ciamician, G., Silber, P., "Chemische Lichtwirkungen" Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, (1902), 4128.

¹⁰³Hammond, G.S., Stout, C.A., Lamola, A.A., "Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXV. The Photodimerization of Coumarin" *J. Am. Chem. Soc.* **86**(15), (1964), 3103–3106.

¹⁰⁴Morrison, H., Curtis, H., McDowell, T., "Solvent Effects on the Photodimerization of Coumarin" *J. Am. Chem. Soc.* **88**(23), (1966), 5415–5419.

¹⁰⁵Chen, Y., Chou, C-F., "Reversible photodimerization of coumarin derivatives dispersed in poly(vinyl acetate)" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **33**(16), (1995), pages 2705–2714, 30

¹⁰⁶Chen, Y., Hong, R-T., "Synthesis of polyesters containing coumarin dimer components by photopolymerization of 7,7'-coumarinyl polymethylene dicarboxylates" *Journal of Polymer Research* **1**(3), (1994), 285-293.

¹⁰⁷Chen, Y., Hong, R-T., "Photopolymerization of 7,7'-coumarinyl polymethylene dicarboxylates: Fluorescence and kinetic study" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **35**(14), (1997), 2999–3008.

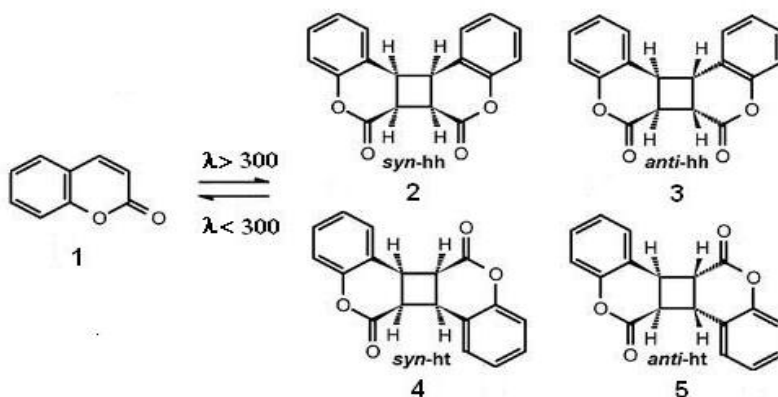


Fig. 19. Posibles dímeros conformacionales resultantes de la fotodimerización de la cumarina.

Igualmente, la estereoquímica del dímero puede verse afectada por la concentración de cromóforo. A concentraciones elevadas, el estado excitado singlete reacciona con el estado fundamental formándose mayoritariamente dímeros de tipo *syn*, mientras que a concentraciones bajas es el estado triplete el responsable de la formación de dímeros *anti*.¹⁰⁹

De la misma forma que en lo expuesto anteriormente para los polímeros con antraceno, la fotodimerización de polímeros funcionalizados con cumarina depende en gran medida de la movilidad segmental de las cadenas poliméricas (ver Figura 17). Dichos movimientos inter-cadena, pueden provocar cambios en la orientación y la distancia de los dobles enlaces reactivos de los anillos de 2-pirona

¹⁰⁸Brett, T.J., Alexander J.M., Stezowski, J.J., "Chemical insight from crystallographic disorder-structural studies of supramolecular photochemical systems. Part 3. The β -cyclodextrin-7-hydroxy-4-methylcoumarin inclusion complex: direct observation of photodimerization by X-ray crystallography". *Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (2000), 1105-1111.

¹⁰⁹Lewis, F.D., Barancyk, S.V., "Lewis acid catalysis of photochemical reactions. 8. Photodimerization and cross-cycloaddition of coumarin". *J. Am. Chem. Soc.* **111**(23), (1989), 8653-8661.

haciendo que el tiempo de irradiación necesario para la fotodimerización se reduzca considerablemente.¹¹⁰

Por otro lado, la existencia de procesos de desactivación (*auto-quenching*) puede inhibir parcialmente la reacción principal de fotodimerización, haciendo necesario un mayor tiempo de irradiación que permita alcanzar el grado de dimerización deseado. Estas reacciones secundarias consisten en una reacción bimolecular entre dos moléculas de cumarina una en el estado excitado y otra en su estado fundamental, de tal forma, que la excitada se desactiva al estado fundamental y su energía electrónica de excitación se libera sin formación de foto-producto (dímero). El *auto-quenching* puede transcurrir vía formación de excímero o bien a través de una reacción bimolecular. El camino de desactivación elegido dependerá de la polaridad del medio en el que se encuentren los cromóforos de cumarina.

Además, estos procesos de desactivación pueden disminuir de manera significativa el rendimiento cuántico de fotodimerización. El empleo de fotosensibilizadores de tipo bimolecular como la benzofenona es el método habitualmente elegido para aumentar dicho rendimiento cuántico.¹¹¹

Los anillos de ciclobutano formados durante la fotodimerización, pueden experimentar reacciones de fotofragmentación cuando se irradian con longitudes de onda por debajo de 300 nm (ver Figura 20). Dichas reacciones se ven afectadas principalmente por la estructura

¹¹⁰Gnanaguru, K., Ramasubbu, N., Venkatesan, K., Ramamurthy, V., "A study on the photochemical dimerization of coumarins in the solid state" *J. Org. Chem.* **50** (13), (1985), 2337–2346.

¹¹¹Hoffman, R., Wells, P., Morrison, H., "Organic photochemistry. XII. Further studies on the mechanism of coumarin photodimerization, observation of an unusual "heavy atom" effect". *J. Org. Chem.* **36**(1), (1971), 102–108.

básica del dímero de cumarina formado, de tal forma, que la fotofragmentación transcurre con retención de anillo (simétrica) cuando el ciclobutano se encuentra fusionado con anillos estables de 5 o 6 miembros debido a su mayor estabilidad. Sin embargo, los dímeros con anillos menos estables pueden además dar lugar a fotofragmentaciones de tipo asimétrico como consecuencia de impedimentos estéricos o repulsiones entre grupos cromóforos vecinos. Este hecho, impide la total recuperación de la estructura inicial de los cromóforos de cumarina dando lugar a una pérdida de reversibilidad en la fotorreacción.

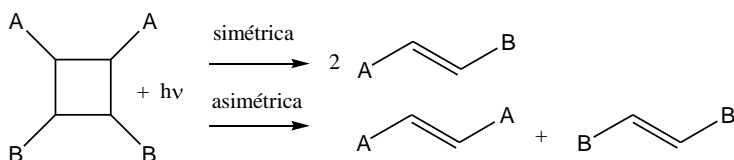


Fig. 20. Fragmentación simétrica y asimétrica¹¹² de ciclobutano formado por fotodimerización de grupos cumarina.

En la presente Tesis, se ha funcionalizado el copolímero EBA con el derivado de cumarina 7-(3-hidroxipropoxi) cumarina por esterificación y posteriormente se ha estudiado su capacidad de fotorreticulación de manera reversible. Los resultados obtenidos han dado lugar a la tercera publicación que se presenta en esta Memoria: “*Photoreversible crosslinking of poly-(ethylene-butyl-acrylate) copolymers functionalized with coumarin chromophores using microwave methodology*” *React. Funct. Polym.* (85) 2014 28-35.

¹¹²Yonezawa, N., Yoshida T., Hasegawa M., “Symmetric and asymmetric photocleavage of the cyclobutane rings in head-to-head coumarin dimers and their lactone-opened derivatives” *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1983), 1083-1086

Capítulo II. Publicaciones

PHOTOSTABILIZATION STUDY OF ETHYLENE–BUTYL ACRYLATE COPOLYMERS FUNCTIONALIZED IN THE MOLTEN STATE WITH HINDERED AMINE LIGHT STABILIZERS (HALS).

L. López-Vilanova¹, E. Espí², I. Martínez², J.L.G. Fierro³ T. Corrales¹, F.Catalina¹.

¹*Departamento de Química Macromolecular Aplicada, Grupo de Fotoquímica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), c /Juan de la Cierva, 3 28006 Madrid, Spain.* ²*Centro de Investigación y Desarrollo, Repsol, Dirección de Tecnología Química, Autovía A-5, Km.18, 28931 Móstoles, Madrid., Spain.* ³*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC, Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain.*

* Dedicated to Professor Norman S. Allen on the occasion of his 65th birthday.

Keywords: Photostabilisers, HALS, Functionalization in the molten state, Agricultural films, Ethylene-butyl acrylate copolymers.

ABSTRACT

Hindered Amine Light Stabilizers (HALS), N-methylated and O-alkylhydroxylamine, were successfully anchored onto an ethylene-co-butyl acrylate (BA) by a transesterification reaction in the molten state. The content of HALS bonded to the EBA was calculated from the atomic ratio (N/C) determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). After reaction times of 5–30 min in the molten state the content of bonded HALS attained values from 0.17–0.63 %. The modified EBA with HALS were studied by Chemiluminescence emission and the photostabilization effect was evaluated under accelerated ageing in the presence of pesticides. The antioxidant effect of HALS bonded to EBA was evaluated by determination of Carbonyl Index (CI) and retention of elongation at break as a function of exposure time and pesticide treatment. The stability of the EBA with anchored HALS exhibited higher performance as shown by low CI-values and correlated with the content of bound HALS and the thermal history of the materials. Also, mechanical properties correlated well with the CI results and the photostabilization of bound HALS was effective until 3150 h of exposure time using pesticides.

1. Introduction

Low-density polyethylene (LDPE), ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) and, recently, ethylene-butyl acrylate copolymers (EBA) are the most common plastics materials used for greenhouse cover films. The lifetimes required for these films vary from one agricultural season to several years, depending on the geographical area where they are used, the type of greenhouse, the crop, the use of pesticides, etc. To increase efficiency in long-term applications the polymeric HALS are the most efficient structures but have a high cost disadvantage.

The introduction of hindered amine light stabilizers¹ (HALS) has revolutionized the polyolefin industry by providing significantly enhanced UV stabilization over that previously achieved by UV absorbers or excited-state quenchers. This class of chemicals, giving stable free radicals based on piperidine have the capability of generate nitroxide ($>\text{NO}\cdot$) radicals as intermediates that act in the stabilization mechanism trapping radicals and decomposing hydroperoxides produced in the photochemical oxidation.^{2,3,4} These stabilizers are colourless, have ecological acceptability and can have superior light and heat stabilization effects. At the beginning, only low molecular weight HALS structures were available.

But for long-term stability of polyolefins high molecular weight or polymeric HALS were developed⁵ to avoid disadvantages associated with low molecular mass stabilizers such as high migration rate and low resistance to extraction.

However, many unexpected problems of premature failure can occur during the use of HALS-stabilized polyethylenes in greenhouses due to their interaction with for example, pesticides used in agricultural

applications. Both sulphur and chlorine containing pesticides inhibit the functioning of the HALS and can as a result have a detrimental effect on the film-life used in the greenhouse.^{6,7} To counteract this effect, the basicity of the hindered piperidines⁸ (secondary $>\text{NH}$, $\text{p}K_a = 8.0\text{--}9.7$) has been lowered by N-methylation (tertiary $>\text{NMe}$, $\text{p}K_a = 8.5\text{--}9.2$) or O-alkylhydroxylamine formation ($>\text{NOR}$, $\text{p}K_a \sim 4.2$) thus diminishing the interaction with acidic pesticides and hence their adverse effect on film stabilization.

The increasing demand by the polymer industry for high-performance and cost-effective polymeric materials and the ever-growing concern about the environmental impact of excessive use of solvents, reactions have increasingly been run in solventless polymer melts using typical polymer processing machines, such as batch mixers and screw extruders, as reactors in a so called “reactive processing of polymers” that has become a specialty^{9,10} of increasing importance. Due to the melt stability at high temperatures the preferred reaction times are short (less than 10 min) using continuous reactors (i.e. screw extruders) of batch processes (i.e. banbury mixers). This fact makes the effectiveness of the catalysis a crucial key for attaining high conversions in the melt reactions. In this work we have synthesized polymeric HALS by a transesterification reaction in the molten state of an EBA copolymer (8 % of butyl acrylate) using hydroxylated low molecular weight HALS as reactive and an organometallic catalyst of well-known activity. As reactive HALS we have synthesized O-methylhydroxylaminated based HALS structures due to their improved behaviour in agricultural films. The degree of modification was determined using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) by analyzing the low content of HALS anchored to the EBA by

determining the nitrogen/carbon ratio. Also, we have studied the photodegradation of EBA copolymers in the presence of pesticides to evaluate the stabilization effect in the modified materials containing HALS (EBA-HALS-NMe and EBA-HALS-NOMe).

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), mechanical properties and Chemiluminescence (CL) were used to evaluate the degree of photodegradation and the stabilization effect of the covalently bonded HALS on the materials.

2. Experimental

2.1. Materials

A poly (ethylene-co-butyl acrylate) copolymer (EBA) with an 8 % (w/w) content of butyl acrylate (PA-805), was supplied by Repsol company. The base formulation used in this work contained a standard package of process additives stabilizer phenol-phosphite combination. Pesticides Meta-Sodium (sodium methylaminomethanedithioate) and Cypermethrin were supplied by Quimidroga S.A.

For the comparative study of stabilization, Tinuvin[®] NOR-371 from BASF (MW: $2.8-4.0 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) was used as reference at a concentration of 0.5 % (w/w). Tinuvin[®] NOR-371 (mp= 91-104 °C) is considered one of the most efficient photostabilisers currently used for polyethylene films under pesticide treatment.

Two commercial hydroxylated HALS 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol and 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-ol, were provided by Degussa. Also, 1-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol (HO-HALS-NOMe) was previously synthesized following the procedure described in the

literature^{11,12} as shown in Figure 1 together with the commercial structures.

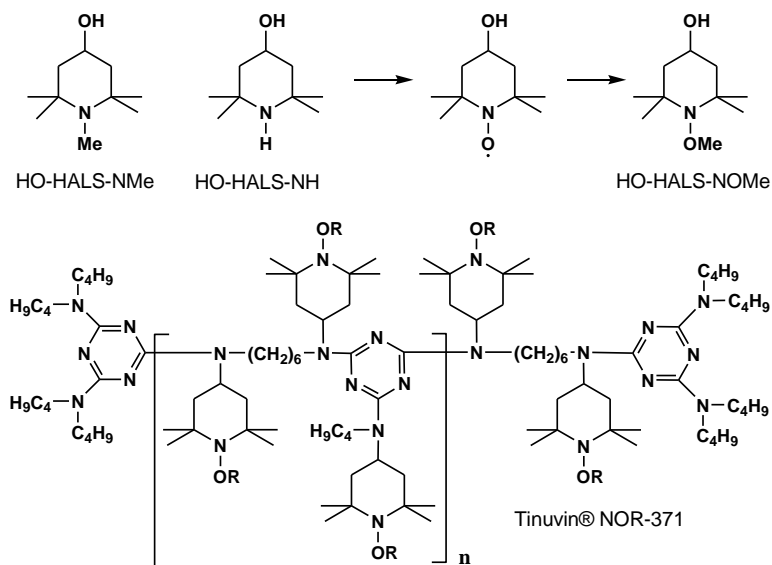


Fig.1. Commercial structures of 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol (HO-HALS-NH), 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-ol (HO-HALS-NMe), Tinuvin® NOR-371 and synthesis^{11,12} of 1-methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (HO-HALS-NOMe).

2.1. Transesterification of EBA in the molten state.

The reactions of EBA in the molten state (Figure 2) were carried out in an internal mixer Haake Rheocord 9000 with a volumetric capacity of 50 cm³. In all the reactions the temperature remained constant at 190 °C and the mixing speed of the two rotors was fixed at 64 rpm. In all cases, 50 g of EBA, 1 % w/w of hydroxylated HALS, and 0.05 % w/w of dibutyl tin oxide (DBTO) as catalyst (from Aldrich) were used.¹³ Under these conditions, reaction times were 5, 10, 15, 30 min. Reaction products were cooled at room temperature and un-reacted HALS was removed by two cycles of extraction. The reaction products were

dissolved in chloroform and precipitated in acetone and then dried under vacuum at 40 °C. The reaction was also carried out in the absence of catalyst for 5 min. under the same conditions described above to be used as a control. Also, EBA with a 0.5 % w/w of Tinuvin[®] NOR-371 as additive has been used as a reference.

2.3. Film preparation

Films of 100 μm of thickness were prepared by compression moulding in a programmable automatic press Collin P-200-P plates with a size of 200 x 200mm and a maximum pressure of 250 bar and 190°C. EBA film with a 0.5 % (w/w) of HALS-NOR-371 were also prepared as a reference.

2.4. Thermal and spectroscopic characterization

Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed on a *Mettler DSC-823* instrument over the temperature range 30-300 °C. Polymer films (5 mg) were analyzed in standard cells at a constant heating rate of 5 °C·min⁻¹ in an inert atmosphere of nitrogen. The instrument was calibrated with an indium standard (melting temperature $T_m = 429$ K and melting enthalpy $\Delta H_m = 25.75$ Jg⁻¹). To erase thermal history of the material, first a heating ramp rate at 10°C min⁻¹ was used, followed by a cooling ramp and a consecutive heating ramp of 10 °C min⁻¹ each.

The melting peak (T_m) and the melting enthalpy (ΔH_m) were obtained, and percentages of crystallinity (χ_c %) were determined using

the area of the melting endothermic peak and related it to a reference of $293 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ for crystalline polyethylene.¹⁴

All the EBA polymer films exhibited similar characteristic values: $T_m = 105 \text{ }^\circ\text{C}$, $\chi_c = \sim 35 \%$. Also, melting points of hydroxylated HALS (3 mg) were measured by DSC, HO-HALS-NMe mp= $78 \text{ }^\circ\text{C}$ and HO-HALS-NOMe mp= $101 \text{ }^\circ\text{C}$. Thermogravimetric Analysis (TGA) was carried out in a TGA Q-500 (Perkin-Elmer). The heating rate for the dynamic conditions was $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, and the nitrogen flow was maintained constant at 60 ml min^{-1} . All EBA polymers exhibited similar TGA_{data}: $T_{\text{onset}} = 390 \text{ }^\circ\text{C}$ and temperatures corresponding to 10 and 50 % weight loss, $T_{10} = 420 \text{ }^\circ\text{C}$ and $T_{50} = 455 \text{ }^\circ\text{C}$ respectively. The thermal stability of the HALS (HO-HALS-NMe, HO-HALS-NOMe) was tested by TGA and no loss of weight was observed until $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Carbonyl Index (CI) values were determined at different irradiation time by Fourier Transform Infrared Spectroscopy using a Perkin Elmer BX-I FT-IR equipment. Due to the overlap of the butyl ester band with the carbonyl band formed under photodegradation, the CI was calculated by the absorbance band at 908 cm^{-1} due to vinyl unsaturation ($\delta_{\text{oop}} (=CH)$) formed in the EBA under irradiation and the relationship of the same band with respect to the carbonyl absorbance at $1710\text{-}1715 \text{ cm}^{-1}$ in low-density polyethylene (LDPE) when both polymers are photodegraded under the same conditions.

The analytical method has been developed by Repsol to study EBA degradation in comparison with that of polyethylene. Films samples were analyzed by FTIR every 525 hours of aging in the climatic chamber. The acquisition of the spectra was optimized by accumulation of scans (2000 sweeps) to improve the signal/noise ratio.

2.5. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis

XPS analyses were carried out using a VG Escalab 200 R spectrometer provided with MgK_{α} radiation (1253.6 eV) 120 W source and a hemispherical electron analyser. Before the spectra were recorded, the fresh samples were maintained in the analyser chamber under a residual pressure of 3×10^{-9} mbar. The area under analysis was around 7.4 mm² and the pass energy of the analyser was set at 20 eV, for which the resolution as measured by the full width at half maximum (FWHM) of the $\text{Au}4f_{7/2}$ core level was 0.86 eV. The binding energies were referenced to the C_{1s} peak at 284.9 eV due to adventitious carbon. This reference gave binding energy values with an accuracy of ± 0.1 eV. Data treatment was performed using *XPS Peak* software. The spectra were decomposed with the least square fitting routine using Gaussian/Lorentzian function (90G/10L) and after subtracting a Shirley background.

The degree of functionalization reached in the reactions were determined by XPS from the experimental value of the atomic ratio between the signals of C_{1s} (two peaks at ~ 284.9 eV (aliphatic C-H) and ~ 286.2 eV (ester group, C-O) and N_{1s} (at ~ 400 eV). The atomic ratio (N/C) was calculated by the equation: $N/C = (A_N / f_N) / (A_C / f_C)$ [1]. Where A_N, A_C and f_N, f_C are the peak areas and atomic sensitivity factors of N and C atoms, respectively. The values described in the literature¹⁵ are $f_N = 0.42$ and $f_C = 0.25$. From the (N/C) ratio the percentage of HALS bonded to the EBA was calculated by the expression: $\% \text{HALS} = c * (N/C)$. Where c is the stoichiometric value depending of the structure, 210.5 and 168.1 for the reaction of functionalization with HO-HALS-NOMe and HO-HALS-NMe respectively, on the

theoretical assumption that 1 % of HALS has been anchored in the polymer.

2.6. Artificial weathering and pesticide treatment.

Film samples were irradiated in a climate chamber (Atlas Weather-Ometer Ci4000 (WOM) xenon lamp under standard ISO 4892-2:1994 cycle by setting the intensity of radiation at 340 nm in the value of 0.47 Wm^{-2} and the chamber temperature at 40°C. Pesticides were applied to the film samples in the climate camera each 525 h of assay by spraying a mixture of a soil fumigant, (sodium methylaminomethanedithioate) and a pyrethroid insecticide, Cypermethrin, in the ratio 1:3 respectively. Both products are used on a large-scale in agricultural applications.

2.7. Chemiluminescence

Chemiluminescence (CL) emission of film samples were obtained as described earlier¹⁶ using a CL400 ChemiLUME from Atlas Electric Devices Co. Samples for CL measurements were prepared by cutting circular specimens of 12 mm in diameter from the polymer films. Film samples were preheated up to the test temperature (170 °C) under nitrogen or oxygen (50 ml/min.) and then temperature was maintained constant. Chemiluminescence data were collected and processed using the specific software supplied with the instrument.

2.8. Mechanical properties

In parallel to the accelerated weathering, retention of elongation at break (in percentage from the initial value) were determined on the film

samples each 525 hours of ageing time using a dynamo-metric apparatus MTS model Q-Elite. The experiments were conducted at room temperature with a deformation rate of 10 mm/min using standard halterio probes (5 specimens) of 70 mm of length obtained from the films of 100 micron thickness.

3. Results and discussion

3.1. Chemical modification of EBA in the molten state and XPS analysis.

Hydroxylated Hindered Amine light stabilizers of low molecular weight were used as described by reactively anchoring the HALS functionalities to the EBA (8 % content of BA) via a transesterification reaction in the molten state. The reaction using DBTO (0.05 %) as catalyst is shown in Figure 2.

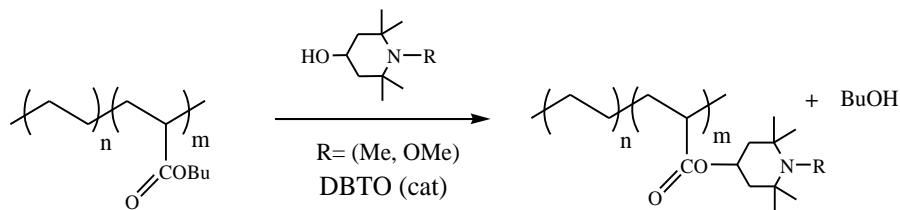


Fig. 2. Chemical modification of EBA (8 % BA) by reactive HALS in the molten state.

The transesterification of an alkyl acrylate copolymer with an alcohol is expected to convert the alkyl acrylate into a new acrylate-HALS. Overall, the reactivity of this type of reaction is low, even in the presence of an effective catalyst as it is DBTO because of the low content of butyl ester (8% BA) available for transesterification in the employed EBA. Due to the low content of HALS anchored to the EBA,

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a particularly suited technique to determine the nitrogen content of the EBA materials after the transesterification reaction and a previous double extraction of the non-bonded HALS following the procedure described in the experimental section. Beside this, XPS is a surface sensitive technique that allows an evaluation of the chemical state of the atoms located in a thin layer (about 3 nm depth) of the sample surface. A good agreement has been found between the values of N/C atomic ratios of bulk material obtained by elementary analysis in a whole sample (of N-heterocyclic compounds) and the N/C ratios derived from XPS measurements.¹⁷ Hence, in this work XPS has been used to quantify the degree of modification of EBA by HALS. A survey spectrum of EBA modified with HALS and the signals in the N_{1s} region at different reaction times are shown in Figure 3.

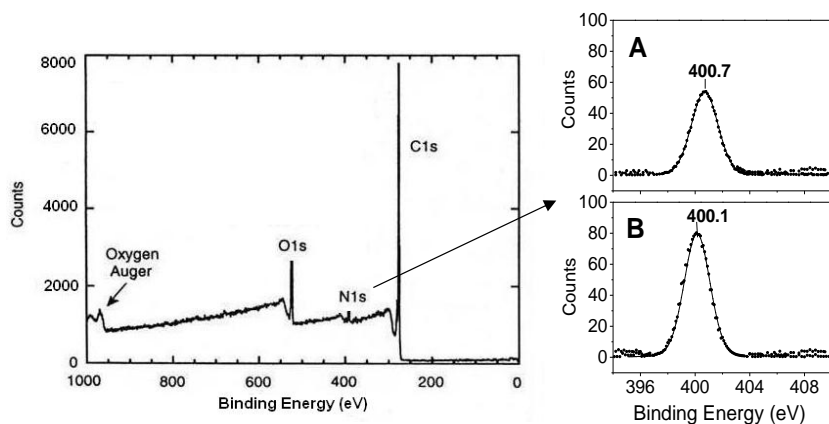


Fig. 3. Survey and N_{1s} core-level spectra of samples: (A) EBA-HALS-NMe (reaction time 30 min.) and (B) HALS-NOME (reaction time 10 min.) after transesterification reaction and purification.

As shown in Figure 3, the N_{1s} -peaks appear in the 400 eV energy region where signals have been assigned¹⁸ to (-N-O) and (-N-C)

bonds¹⁹ and HALS structures.²⁰ There is no specific data about the N-species that we are studying here but the peaks are centred for >NMe and >NOMe at ~400.7 and 400.1 eV respectively. Results obtained in the reactions carried out in this work are summarized in Table 1.

Table 1. XPS data for HALS anchored onto EBA at different reaction time in the molten state after reactive HALS extraction.

Sample	R. time (min)	C _{1s} (eV) (%)	N _{1s} (eV) (%)	N/C ratio	HALS (%)
EBA ^a	5	284.9 (82) 286.2 (18)	--	--	--
EBA-H-NMe	5	284.9 (84) 286.3 (16)	--	--	--
	10	284.9 (83) 286.4 (17)	--	--	--
	15	284.9 (87) 286.4 (13)	400.7(100)	0.0010	0.17
	30	284.9 (85) 286.4 (15)	400.7(100)	0.0023	0.39
EBA-H-NOMe	5	284.9 (83) 286.2 (17)	400.1(100)	0.0012	0.32
	10	284.8 (81) 286.3 (19)	400.1(100)	0.0030	0.63

^a EBA + HO-HALS-NMe (1%) and EBA + HO-HALS-NOMe (1%) without catalyst after extraction.

As the C_{1s} line shows an asymmetric shape in the high binding energy side, it was decomposed into two components with maxima at ~284.9 eV (C-H) and ~286.2 eV (C-O) (Table 1). From the area of both C_{1s} and N_{1s} peaks, N/C atomic ratios have been calculated according to Eq. 1, and then such ratios were used to calculate the content of HALS (% w/w) in the sample following Eq. 2. In the reactions performed

without catalyst, the nitrogen peak was not detected confirming the absence of reaction and the effectiveness of the purification process to extract low molecular weight HALS used as reagents. Also, the ultrahigh vacuum used in the measurement assures the elimination of chemisorbed species on the surface. Hence, the N_{1s} peak located at ~ 400 eV can be assigned to HALS structures covalently incorporated in the material. This result confirms the high sensitivity of XPS to determine the chemical environments around the N-atom and, in particular, its application to quantify HALS-NMe and HALS-NOMe at low concentration (under 1%) in the solid state.

From an applied point of view, reactions in the molten state should be completed at short reaction times (usually less than 10 min.) in screw extruders or less than 30 min. in discontinuous reactors to prevent thermal degradation of the materials. Hence, in this work the reaction times of EBA with reactive HALS were carried out from 5 to 30 min. Reactions with HO-HALS-NMe required longer reaction times (15 and 30 min) than HO-HALS-NOMe (5-10 min.) to react in the molten state with EBA. From the data on Table 1, there is a correlation between reaction times (5- 30 min) and degrees of modification obtained (0.17-0.63%) and the content of HALS bonded to the EBA increased with the reaction time.

In general, reactions in the molten state and in the absence of solvent raises numerous problems such as complications caused by the high viscosity of polymer melt giving rise a heterogeneity of the reacting media and slow diffusion of reactants. The difficulty to achieve a proper control over the selectivity and the rate of reaction can be the cause of the non total reproducibility of these reactions. This indicates that the transesterification reaction is very sensitive to experimental conditions.

Despite this, the contents of HALS anchored to the EBA employing 1 % of reactive-HALS are in the range of the necessary contents (0.1 – 0.5 %) for stabilization.

From an applied point of view, for agricultural films EBA copolymers of low-butyl acrylate content such as 8% are the most interesting for agricultural applications. Moreover, the difficulty in analyzing the reaction products and to determine the content of HALS anchored to EBA does not allow such kinetic studies in these reactions. Modifications of less than 1% are adequate for the objectives proposed in this work and yield stabilized materials.

3.2. Antioxidant Effectiveness of EBA-HALS determined by CL.

Under nitrogen, the oxidation is inhibited, and the CL-emission is a measure of the peroxides present in the material formed during the modification reaction in the molten state and film processing. The obtained results under nitrogen at 170 °C with the EBA films containing HALS are plotted in Figure 4. As expected, CL-Intensity and the area of the emission curves (I_{CL-max} and $A_{CL-peak}$) decrease for those films containing HALS with respect to the virgin EBA, thereby demonstrating their stabilizing effect. There is a general correlation between the reaction time and the content of HALS bonded to the EBA with the CL-parameters under nitrogen (Table 2). Tinuvin[®] NOR-371 used as an additive at a concentration of 0.5 % exhibited the lowest CL-emission and an increasing effect with reaction time from 5 to 30 minutes. These results confirm that the EBA modified with HALS in the molten state were not thermally oxidized significantly after the employed reaction times. In the CL measurements on the EBA films, when the temperature (170 °C) and

oxygen concentration were kept constant, an important increase in the signal was obtained; the profiles are plotted in Figure 5 and the CL-data compiled in Table 2.

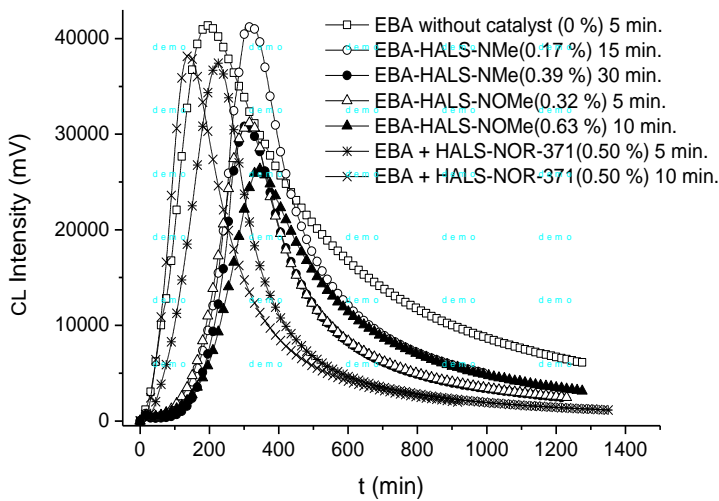


Fig. 4. CL emissions under nitrogen at 170 °C for the EBA samples with HALS. Percentage of HALS is indicated in brackets and the reaction time is expressed in minutes.

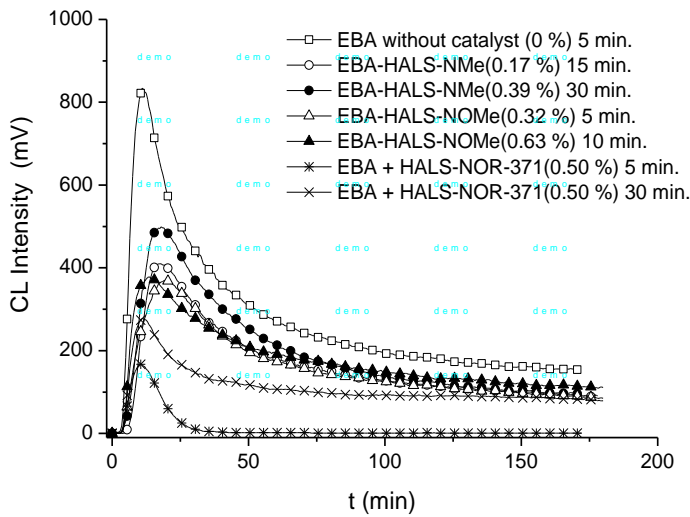


Fig. 5. CL emissions under oxygen at 170 °C for the EBA samples with HALS. Percentage of HALS is reported in brackets and the reaction time is expressed in minutes.

In general, an increase in the temperature of degradation causes a shortening in the induction time of the thermal oxidation¹⁶. Hence the low temperature selected for CL-measurements (170 °C) allows one to evaluate the antioxidant behaviour²¹ of the HALS. Under oxygen, the CL oxidation curves show differences in the oxidation induction times ($\text{OIT}_{\text{CL-170}}$) in the range of 60-200 minutes. The antioxidant effect of the HALS is clear when those inductions times are compared with those of the EBA film without HALS (39 min). In Table 2, all the data calculated are summarized.

Table 2. CL data obtained at 170 °C for EBA films.

EBA sample ^a	<u>Nitrogen</u>		<u>Oxygen</u>				
	$I_{\text{CL-max}}$ (mV)	$A_{\text{CL-peak}}$ $\times(10^{-4}\text{mV})$	t_{max} (h)	$I_{\text{CL-max}}$ $\times(10^4\text{mV})$	$t_{1/2}$ (h)	V_{ox} (h ⁻¹)	$\text{OIT}_{\text{CL-170}}$ (min)
EBA no-catalyst (0 %) 5 min	834	2.3	3.2	4.14	1.7	2.7	39
EBA-H-NMe (0.17 %) 15 min	410	1.3	5.5	4.11	4.1	1.1	188
EBA-H-NMe (0.39 %) 30 min	499	1.6	5.1	3.10	4.0	1.3	192
EBA-H-NOMe (0.32%) 5 min	370	1.2	5.2	3.13	3.6	1.0	153
EBA-H-NOMe (0.63 %) 10 min	378	1.1	5.7	2.63	4.2	0.8	174
EBA+ NOR-371 (0.5 %) 5 min	167	0.2	3.8	3.74	2.3	2.0	67
EBA+ NOR-371 (0.5 %) 30 min	278	0.8	2.3	3.83	1.4	4.1	37

^a Percentage of HALS (H) is given in brackets and the reaction time expressed in minutes.

The rate of oxidation (V_{ox}), determined by the slope in the more accelerated part of the oxidation curve, exhibit similar values for all the

polymer films ($0.8\text{--}4.1\text{ h}^{-1}$). This is consistent with the inherent susceptibility to oxidation of the material²² and EBA must be oxidized at a similar rate when the antioxidants are consumed. Even though slight differences in oxidation rates can be distinguished between the materials containing HALS bonded to the EBA ($0.8\text{--}1.3\text{ h}^{-1}$) and the EBA without HALS and containing HALS as an additive ($2.0\text{--}4.1\text{ h}^{-1}$).

The other CL-parameters shown in Table 2 (the intensity and area of the maximum peak ($I_{\text{CL-max}}$), the time to reach the maximum peak (t_{max}) and the time to reach the half intensity of the maximum peak ($t_{1/2}$), determined from the intense peaks of the oxidation curves shown in Figure 5, correlate well among themselves. The efficiency of bonded HALS to the EBA has been evaluated on their capability to reduce the formation rate of excited ketones responsible for the CL emission of light. The longer oxidation induction times and lower oxidation rates determined by CL on the EBA containing covalent bonded HALS can be explained by improved homogeneity of HALS distribution in the materials and a lower decrease in the antioxidant efficiency in the melt with time.

3.3. Photostabilization under accelerated aging of EBA functionalized with HALS.

To assess structural changes as a function of accelerated aging time CI values were determined by FTIR at 525 hourly intervals when the pesticide treatment was applied. The evolution of CI with time for HALS-NMe and HALS-NOMe are shown in Figures 6 and 7 respectively.

From the results in figures 6 and 7, the growth of carbonyl in the unprotected EBA and in EBA film containing hydroxylated reactive HALS (HO-HALS-NMe and HO-HALS-NOMe) is much higher than in

the EBA films containing grafted HALS. This fact confirms the absence of long-term antioxidant efficiency of the low molecular weight HALS in contrast with the high molecular weight stabilizer Tinuvin® NOR-371.

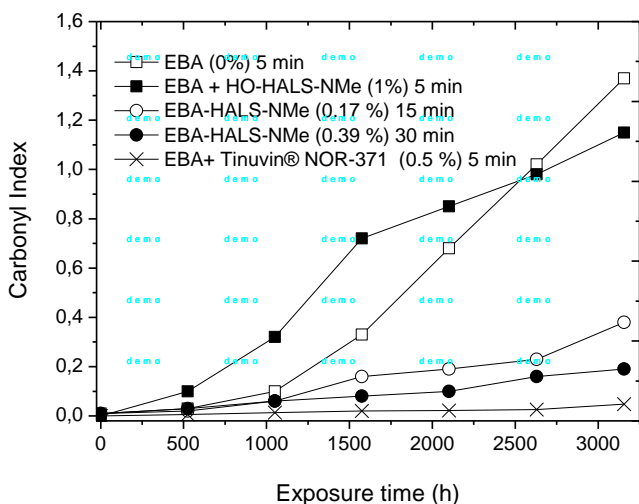


Fig. 6. Carbonyl Index evolution with WOM accelerated ageing time in the presence of pesticides for the EBA films containing N-methylated HALS. Percentage of HALS is given in brackets and the reaction time is expressed in minutes.

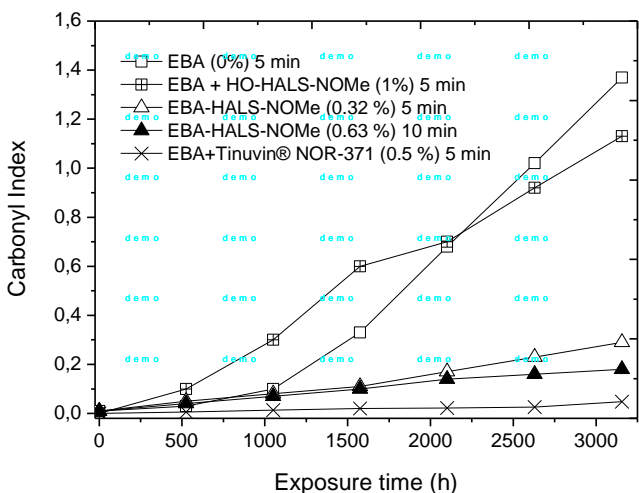


Fig. 7. Carbonyl Index evolution with WOM accelerated ageing time in the presence of pesticides for the EBA films containing O-methylhydroxylaminated HALS. Percentage of HALS is given in brackets and the reaction time is expressed in minutes.

A different behaviour was observed in the case of accelerated aging of modified EBA with HALS. The carbonyl index in both modified materials EBA-HALS-NMe (Fig. 6) and EBA-HALS-NOMe (Fig. 7) increase slightly always over the increase observed for of Tinuvin® NOR-371. In this case the lowest values of CI (0.05) are attained after 3150 hours of exposure time (6 cycles of 525 h each irradiating and applying pesticides).

The CI of the EBA with anchored HALS remained with CI-values lower than 0.4 in all cases and showed a correlation with the content of HALS confirming their antioxidant effectiveness with the EBA-HALS-NOMe (0.63 %) exhibiting a lower CI, (0.17) after 3150 h of exposure time. The photostabilization of EBA materials containing grafted HALS has also been evaluated by the determination of mechanical properties. In figure 8, the evolution of the retention of elongation at break is plotted versus exposure time.

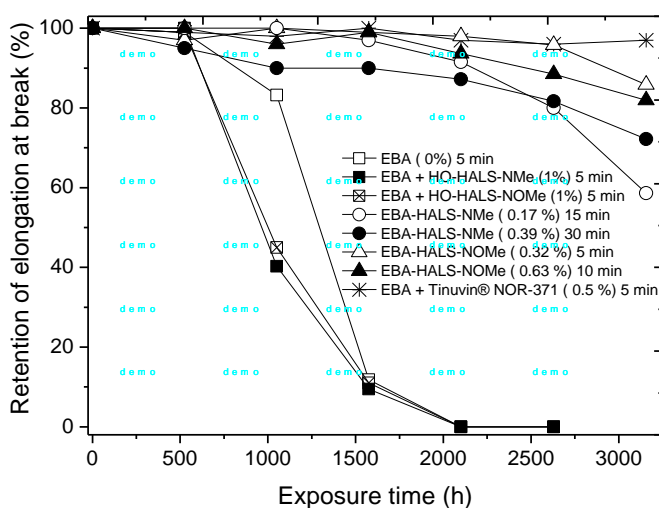


Fig. 8. Retention percent of elongation at break as a function of WOM accelerated ageing time in the presence of pesticides for the EBA films containing N-methylated and O-methylhydroxylaminated HALS. Percentage of HALS is given in brackets and the reaction time is expressed in minutes.

The results of retention of elongation at break showed an excellent correlation with the carbonyl index measurements. The mechanical behaviour is not only more sensitive to the effect of the structure and content of HALS, but also, to the thermal story of the films (reaction/processing time). EBA used as control and EBA containing low molecular hydroxylated HALS as additives lost their elongation at break properties under exposure time after one or two cycles of pesticide treatment. As expected, EBA sample containing Tinuvin® NOR-371 retained its initial mechanical property after 3150 h of accelerated ageing, confirming that it is one of the best photostabilisers to be used in polyolefin films under pesticides treatment. Modified EBA with O-methylhydroxylaminated HALS exhibited better mechanical properties with exposure time than EBA containing N-methylated HALS, confirming again their higher resistance to pesticide treatments due to its lower pK_a .

Also, EBA films subjected to longer reaction times in the melt exhibited a more rapid decline in mechanical properties; EBA samples that were modified in the melt during 15 or 30 min. of time (Fig.8) exhibited a faster decrease on mechanical properties. The antioxidant effect of HALS bonded to EBA has been demonstrated to be efficient under photoageing and pesticides cycles for a period of time of 3150 h. This long-term photostabilization activity of the functionalized EBA will be very interesting in agricultural application, such as green-house films.

4. Conclusions

In this study, hindered amine light stabilizers were covalently bonded to an ethylene-co-butyl acrylate of 8 % content in BA by transesterification in the molten state using dibutyl tin oxide (DBTO) as catalyst and

hydroxylated, N-methylated and O-methylhydroxylaminated, as reactive HALS.

The low content of HALS anchored to the EBA has been analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) by determination of the nitrogen content of the EBA materials after the transesterification reaction and a previous double extraction of the non-bonded HALS. The peaks of the N-species of HALS showed slight differences and were centred for >NMe and >NOMe at ~400.7 and 400.1 eV respectively.

The reaction times of EBA with reactive HALS were in the range of 5 to 30 min. Reactions of EBA with hydroxylated reactive HALS required, in the case of >NMe larger reaction time (15 and 30 min) than those for >NOMe (5-10 min.) to react in the molten state. In both cases, there is a correlation between reaction times (5- 30 min) and obtained degrees of functionalization (0.17-0.63%) and the content of HALS bonded to the EBA increased with the reaction time.

The antioxidant efficacy of bonded HALS to EBA has been evaluated by chemiluminescence measurements. Longer oxidation induction times and lower oxidation rates were founded for the EBA containing covalently bonded HALS.

The CI of the EBA with anchored HALS remained low with CI-values lower than 0.4 in all cases and showed a correlation with the content of HALS confirming their antioxidant effectiveness. Retention of elongation at break correlated with the CI measurements. EBA used as control and EBA containing low molecular hydroxylated HALS as additives exhibited a decline in their elongation at break properties under exposure time after one or two cycles of pesticide treatment. Modified EBA with O-methylhydroxylaminated HALS exhibited better mechanical properties with exposure time than EBA containing N-methylated HALS, confirming again their higher resistance to pesticide treatments. The effectiveness of

HALS bonded to EBA can be explained by improved homogeneity of the HALS distribution in the materials and, also, by their higher stability in the materials and the minimisation of any migration processes. The new stabilized EBA with bonded HALS will be suitable for agricultural films in long-term applications and, particularly, under pesticide treatments.

Acknowledgement. This work was supported by CDTI under the REPSOL Project CENT-MEDIODIA and by MICINN, Ref. MAT2012-31709.

References

- ¹Moad, G., "Synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion". *Prog Polymer Sci* 1999; 24: 81-89
- ²Gugumus, F., "Developments in the U.V.-Stabilization of polymers. In: Developments in Polymer Stabilization-1" (Scott G ed), p 1. Applied Science Publishers, London 1979
- ³Klemchuk, P.P., (1985). "Introduction to hindered amine stabilizers. In: Polymer Stabilization and Degradation" (Klemchuk P P ed), pp 1-10. ACS, DC.
- ⁴Gijsman, P., Dozeman, A., "Comparison of the UV-degradation chemistry of unstabilized and HALS-stabilized polyethylene and polypropylene" *Polymer Degradation and Stability* 1996; 53:45-50.
- ⁵Handbook of UV Degradation and Stabilization. (Ed. Wypych, G.) Chem.Tec Publishing, Toronto 2011. Chapt. 4 UV Stabilizers, p. 83-94
- ⁶Henninger, F., (1992). In Handbook of Polymer Degradation (Hamid S H; Amin M B; Maadhah A G eds), pp 411-431. Marcel Dekker, New York
- ⁷Dilara, P.A., Briassoulis, D., (1998). "Critical review of testing methods for the mechanical properties of polyethylene films used as greenhouse covering materials". *Polym. Test.*, 17(8), 549-585
- ⁸Pospíšil, J., "Aromatic and heterocyclic amines in polymer stabilization". *Adv. Polym. Sci.* (1995)124:87-189
- ⁹Lambla, M., "Comprehensive Polymer Science", 1st Suppl. (Ed. G. Allen), Pergamon Press, New York, 1992, p. 575
- ¹⁰Hu, G.H., Lambla, M., "Catalysis and reactivity of the transesterification of ethylene and alkyl acrylate copolymers in solution and in the melt". *Polymer* 35, 3082-3090 (1994)
- ¹¹Galbo, J.P., (1993). "Process for preparing N-methoxy derivatives of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine". 1993. US 4921962 A

- ¹²Schoening, K.U., Fischer, W., Hauck, S., Dichtl, A., Kuepfert, M., "Synthetic studies on N-alkoxyamines: A mild and broadly applicable route starting from nitroxide radicals and aldehydes". *J. Org. Chem.*, (2009) 74(4):1567-1573.
- ¹³Hu, G.H., Y-J., Lambla, M., "Catalysis of the transesterification of poly[ethylene-co- (vinyl acetate)] by organometallic compounds in the melt". *Makromol. Chem.* 1993; 194:665-675
- ¹⁴Flory, P.J., Vrij, A., "Melting Points of Linear-Chain Homologs. The Normal Paraffin Hydrocarbons". *J. Am. Chem. Soc* 1963;85:3548
- ¹⁵Wagner, C.D., Davis, L.E., Zeller, M.V., Taylor, J.A, Raymond, R.M., Gale, L.H., "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis". *Surf. Inter. Anal.* 1981; 3:211-225.
- ¹⁶Catalina, F., Peinado, C., Allen, N.S., Corrales, T., "Chemiluminescence of polyethylene: The comparative antioxidant effectiveness of phenolic stabilizers in low-density polyethylene". *Journal Polymer Science, Part A. Polymer Chemistry* 2002 40, 3312-3326.
- ¹⁷Schmiers, H., Friebel, J., Streubel, P., Hesse, R., Köpsel, R., "Change of Chemical bonding of nitrogen of polymeric N-heterocyclic compounds during pyrolysis". *Carbon*, 37, 1965-1978, 1999
- ¹⁸<http://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=113322>
- ¹⁹Sastri, V.S., Elboudjaini, M., Perumareddi, J.R., Brown, J.R., "X-Ray photoelectron spectroscopy studies of a nitroxyl free radical". *Appl. Surf. Sci.* 1996; 93:31-35
- ²⁰Massey, S., Adnot, A., Rjeb, A., Roy, D., "Study of natural aging of industrial low density polyethylene by X-ray photoelectron spectroscopy". *Plast. Rubb.Compos.* 2008; 37:7-11
- ²¹Jipa, S., Zaharescu, T., Setnescu, R., Gorghiu, L.M., Dumitrescu, C., Oros, C., "Chemiluminescence study on HALS antioxidant activity in LDPE". *Polym. Bull.* 2006; 57:545-552
- ²²Setnescu, R., Jipa, S., Osawa, Z., "Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins I. Thermal-induced degradation of additive-free polyolefins". *Polymer Degradation and Stability.* 1998; 60:377-383

PHOTOCHEMICAL CROSSLINKING OF POLY-(ETHYLENE BUTYL-ACRYLATE) COPOLYMERS FUNCTIONALIZED WITH ANTHRACENE MOIETIES BY REACTIVE EXTRUSION

L. López-Vilanova¹, I. Martínez², T. Corrales¹, F.Catalina¹.

¹*Departamento de Química Macromolecular Aplicada, Grupo de Fotoquímica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), c /Juan de la Cierva, 3 28006 Madrid, Spain.*

²*Centro de Tecnología, Repsol, Dirección de Tecnología Química, Autovía A-5, Km.18, 28931 Móstoles, Madrid., Spain.*

Keywords: Photocrosslinking, Molten state functionalization, Ethylene-butyl acrylate copolymers, Anthracene dimerization.

ABSTRACT

Anthracene chromophores were successfully bonded onto an ethylene-co-butyl acrylate (EBA) with a content of 19 % in butyl ester (BA) by transesterification reaction in the molten state using dibutyl tin oxide (DBTO) as catalyst. The modified EBA with covalently attached anthracene moieties (EBA-Ant) were crosslinked by irradiation at 365 nm due to face-to-face dimerization in the solid state using films of 10 and 200 microns thickness. Also, the anthracene photodimers were cleaved in solid films by irradiating at 280 nm. The photoreactions were monitored by UV and fluorescence spectroscopic methods while the mechanical properties of the materials, initial and irradiated, were studied by Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) coupled with measurements of Tensile strength and retention of elongation at break.

1. Introduction

Crosslinking of polyethylenes is a process of great industrial importance due to its ability to often substantially improve the polymer properties. Polyethylene polymers are usually crosslinked by organic peroxides, specific additives or radiation energy.¹ Photocrosslinking in

the solid state is an alternative method that can have advantages when specific polymer properties are sought and thereby focusing their applications.^{2,3} Different chromophores^{4,5} and, in particular, benzophenone,^{6,7,8} have been studied as photoinitiators for inducing crosslinking in polyolefins.

All the chromophores used to photocrosslink polyolefins are radical photoinitiators of the two general groups: α -cleavage photoinitiators (Norrish type I) and uncleavable photoinitiators, such as the mentioned benzophenones, functioning through hydrogen atom abstraction or electron transfer processes. It has been found⁶ that H-abstraction type photoinitiators are much more efficient than the photofragmenting type. Also, photoinitiating structures have been bonded to polymer backbones by copolymerization or modification of the polymer in solution but only in the case of acrylic polymers.^{9,10} However, there are no studies to date focused on covalently modified polyolefins with photoinitiators.

Recently more attention has been focused on reactive polymer processing, in which modified polymers with bonded structures are produced during the melt reaction, making it an attractive cost effective alternative. Some recent articles have reviewed¹¹ the synthesis of polyolefin graft copolymers by melt phase processing and functional group transformations, in particular polyolefin copolymers with specific functionalities. In the last case, polymers are reacted through their functional groups while being melt processed, and the processing equipment such as extruder or mixer acts as a reactor. Reactions of grafted polyolefins or polyolefin copolymers^{12,13,14} with amines, alcohols and acids have been reported. Copolymers of ethylene-butyl acrylate (EBA) have increased its use in outdoor applications. In an

earlier work¹⁵, Hindered Amine Light Stabilizer (HALS) structures containing a hydroxyl group were successfully anchored onto an EBA copolymer by a transesterification reaction in the molten state.

In this work the application of this reaction has been extended to functionalize an EBA copolymer, with 19 % of content in butyl acrylate with anthracene chromophores. Hence anthracene photodimerization has been studied and thereby utilised to crosslink EBA. This photocrosslinking reaction has been employed by other authors to crosslink polystyrene,¹⁶ poly-(ethyleneterephthalate-*co*-2,6-anthracenedicarboxylate,¹⁷ polyesters /urethanes¹⁸ and copolymers of methyl methacrylate¹⁹ containing anthracene chromophores in the main chain or as side groups. Indeed, in all cases anthracene was incorporated to the polymer by copolymerization in solution.

In this paper, a derivative of anthracene (9-hydroxymethylanthracene) was able to withstand the high temperatures required for the transesterification of EBA in the melt and the functionalization was achieved successfully. Anthracene photodimerizes through the 9- and 10 positions upon irradiation at wavelengths ²⁰ longer than 300 nm giving rise to crosslinking of the EBA. This photoreaction can be effective under outdoor exposure to sunlight ($\lambda > 300$ nm). The formed photodimer cleaves upon exposure to wavelengths shorter than 300 nm or upon thermal treatment²¹ above 100 °C regenerating the original anthracene. Other authors²² do not attribute crosslinking of the polymer containing anthracene solely to face-to-face dimerization photoreaction of the anthracene unit but also with a contribution due to a radical process arising from homolytic fragmentation of the anthracene endoperoxide formed by oxidation of the anthracene.

In this work, we attempted to extend this photocrosslinking reaction to a polyethylene copolymer of EBA through the functionalization of anthracene by reactive processing in the melt.

2. Experimental

2.1. Materials

Poly (ethylene-co-butyl acrylate) copolymer (EBA) with a 19 % (w/w) content of butyl acrylate ($\rho = 0.924 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$), melt flow index (MFI) = 0.6 g/10 min at 190 °C, 2.16 Kg was supplied by Repsol company. Reactive 9-hydroxymethylantracene (Ant-CH₂-OH) was supplied by Aldrich and purified by recrystallization in ethanol/ligroin (80:20) (m.p. 164-165 °C) following the procedure described in the bibliography.²³ Dibutyl tin oxide (DBTO) was purchased from Acros.

2.2. Transesterification of EBA by reactive extrusion.

The transesterification of the EBA in the molten state was described earlier¹⁵. The reaction was carried out in a HAAKE Minilab II equipment with a volumetric capacity of 7 cm³. The system is based on a conical twin-screw with an integrated backflow channel. In all the reactions the temperature was maintained constant at 170 °C and the mixing speed of the two counter rotating screws was fixed at 60 rpm. Two initial stoichiometries of the reactive 9-hydroxymethylantracene were used respect to the 19 % of butyl acrylate in the EBA (5 g, 7.42 mmol): EBA-Ant-1 (0.5 % w/w, 0.12 mmol), and EBA-Ant-2 (30 %, 7.42 mmol). DBTO was used as catalyst²⁴ at a constant concentration of 0.1 % w/w in all the reactions.

After 15 minutes of reaction time the polymer was solubilised in chloroform, filtered off and precipitated with acetone. This treatment was repeated twice to eliminate unreacted anthracene. The reaction was also carried out under the same conditions described above but in the absence of catalyst to be used as a control.

2.3 Film preparation

Films of 10 and 200 microns of thickness were prepared by compression moulding in a programmable automatic press ATLAS T8 plates with a size of 40 x 40 mm and a maximum pressure of 2 Ton and plate temperature of 170°C. The thickness of the films was controlled using specific sized spacer rings.

2.4. Spectroscopic characterization and quantitative analysis

Proton Nuclear Magnetic Resonance spectra ($^1\text{H-NMR}$) were recorded on a *Varian Inova-400* instrument operated at 400 MHz. All samples were dissolved in CDCl_3 . The chemical shift values (δ) were determined using tetramethylsilane (TMS) as internal reference.

UV-Vis absorption spectra were recorded in a Perkin Elmer spectrometer model *Lambda 35*. The content of anthracene in the copolymers was determined spectrophotometrically from the films, at 367 nm, taking $7920 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ for the value of the molar absorption coefficient determined previously from the absorption spectra of 9-hydroxymethylanthracene in butyl/hexane (19:81 w/w) solutions of known concentrations. Fluorescence emission spectra of EBA films were recorded on a Perkin-Elmer LS-55 spectrofluorimeter in the range

340–600 nm using a fixed excitation wavelength of 345 nm. All the spectra were corrected using the response curve of the photomultiplier.

2.5. Irradiation

Irradiation of film samples was performed under nitrogen atmosphere in a gas-tight sample holder homemade built for this purpose and using a medium pressure Hg-lamp (*MACAM-Flexicure 400W*) equipped with narrow-bandpass filters, *ORIEL Ref. 1OBPF-10-365 and 1OBPF-10-280* to irradiate with monochromatic light of 365 or 280 nm \pm 2 nm respectively. Incident light intensity to the films was measured with an energy calorimeter *SCIENITECH AC2501* and a calibrated digital detector H410.

2.6. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC was performed on a *METTLER DSC823^e* instrument over the temperature range from -60 °C to 200 °C. The measurements were made at a heating rate of 5 °C min⁻¹ in an inert atmosphere of nitrogen and the instrument was calibrated with an indium standard ($T_m = 429\text{K}$, $H_m = 25.75\text{ J g}^{-1}$). To erase the thermal history of the material, first a heating ramp rate at 5 °C min⁻¹ was used, followed by a cooling ramp and a consecutive heating ramp of 5 °C min⁻¹ each.

2.7. Mechanical properties

Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) analysis was performed on a *METTLER-TOLEDO DMA/SDTA861^e* instrument in a tensile mode at 1 Hz of frequency and a heating rate of 2 °C/min in the temperature range from -130 °C to 60 °C. The DMTA measurements

were carried out using films of 200 *microns* of thickness. Tensile strength and retention of elongation at break were determined using a dynamo-metric MTS model Q-Elite apparatus. The experiments were conducted at room temperature with a deformation rate of 10 mm/min using standard halterio probes (5 specimens) of 35 mm of length obtained from the films of 200 micron thickness.

3. Results and discussion

3.1. Chemical modification of EBA in the molten state with anthracene

9-Hydroxymethylantracene was used to reactively functionalise and modify EBA (19 % content of BA) via a transesterification reaction in the molten state. The reaction using DBTO (0.1 %) as catalyst is shown in Figure 1.

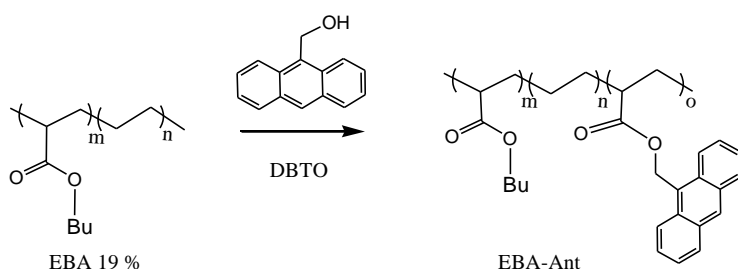
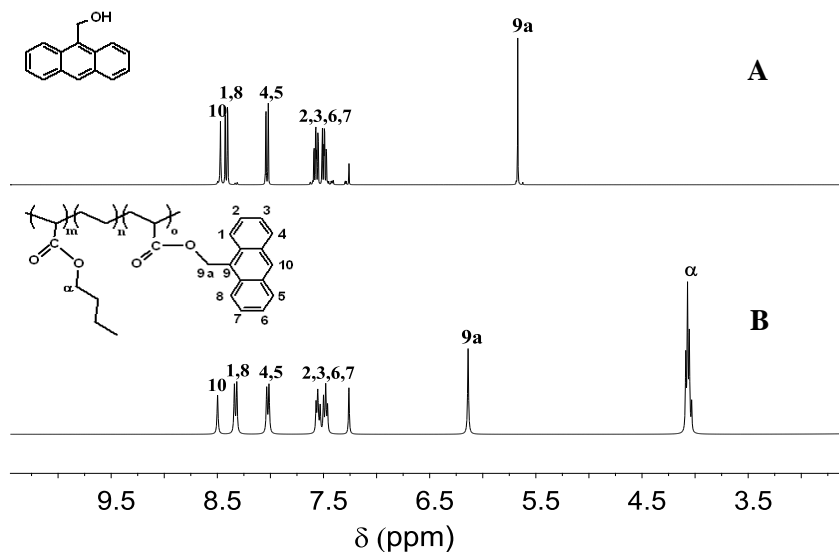


Fig. 1. Chemical modification of EBA copolymer (19 % BA) by transesterification reaction in the molten state.

The transesterification of EBA copolymer with a primary alcohol, such as 9-hydroxymethylantracene, allowed the conversion of the butyl acrylate into a new acrylate-methylantracene. Overall, the reactivity of this type of reaction is low, even in the presence of an effective catalyst such as DBTO¹⁴ because of the low content of butyl ester (19 % BA) available for transesterification in the employed EBA.

The products of the reactions were carefully purified by two cycles of solution in chloroform and precipitation in acetone in order to remove the unreacted 9-hydroxymethylanthracene. In Figure 2, the ^1H -NMR spectra of the reactive anthracene and the modified EBA-Ant-2 after purification are shown.



9-hydroxymethylanthracene (A)		EBA-Ant-2 (B)	
Protons	δ [ppm]	Protons	δ [ppm]
H-9a (s)	5.67	H- α (t)	4.08
H-2, 3, 6, 7 (m)	7.53	H-9a (s)	6.14
H-4, 5 (m)	8.03	H-2, 3, 6, 7 (m)	7.53
H-1, 8 (m)	8.41	H-4, 5 (m)	8.03
H-10 (s)	8.47	H-1, 8 (m)	8.32
		H-10 (s)	8.47

Fig. 2. ^1H -NMR (400 MHz) spectra in CD_3Cl of: (A) 9-hydroxymethylanthracene and (B) EBA-Ant-2 copolymer after extraction.

^1H NMR spectra (Fig. 2) confirm that the signal at $\delta = 5.67$ ppm due to the methylene group in Ant-CH₂-OH (used as reactive) disappears in the EBA-Ant-2 spectrum after two extraction processes. The new signal located at $\delta = 6.14$ ppm was assigned to the methylene group in Ant-CH₂-O-C=O, confirming the anchorage of the anthracene,²⁵ on the EBA copolymer. The fact that these signals do not superpose with those corresponding to the BA units at $\delta = 4.08$ ppm allowed us to characterize the chain functionality. Moreover typical aromatic resonances were found on NMR spectra in the range of 7-8.5 ppm corresponding to the aromatic protons from anthracene rings. For the EBA-Ant-1 (0.53 % w/w/), the anthracene NMR signals were very weak.

The UV visible absorption spectra of EBA containing anthracene are similar in shape than that obtained in solution for the reactive 9-hydroxymethylanthracene in a mixture of butyl acetate/hexane (19:81 w/w) as solvent. Only a small bathochromic shift (< 2 nm) was observed compared to the EBA-Ant. This could confirm a weak interaction²⁶ between the anthracene groups anchored and the EBA matrix. The content of anthracene in the EBA-Ant was determined spectrophotometrically using a calibration curve as described before. Results obtained in the reactions carried out in this work are summarized in Table 1.

As shown in Table 1, the low modification degree of EBA (EBA-Ant-1) was obtained using a low concentration of anthracene as reactant, 0.5 % respect to the 19 % of BA in the EBA. The transesterification yield was much higher than the yield obtained (6.3 %) when a high concentration of reactive anthracene (30 %) was employed. In the last case, EBA-Ant-2, the reaction takes place in a

much lower torque value (0.45 Nm) with respect to the values of EBA-Ant-1 reaction (0.75 Nm) due to the reduction of melt viscosity that the presence of a larger amount of anthracene impairs.

Table 1. Absorption, concentration data of anthracene bonded to the EBA and reaction parameters of the transesterification reaction.

Sample	Thickness (μm)	Abs ₃₆₇ (nm)	M x 10 ³ (mol/l)	Ant (%)	Yield _{BA} (%)	Torque (N·m)
EBA-Ant-1 ^a	10	0.057	7.2	0.160	0.52	0.75
	200	1.112	7.0	0.158	0.52	0.75
EBA-Ant-2 ^b	10	0.669	84.5	1.897	6.15	0.45
	200	--	--	--	--	0.45

^a EBA-Ant-1: EBA + Ant 0.5 % (w/W) + 0.1 catalyst; ^b EBA-Ant-2: EBA + Ant 30 % (w/w) + 0.1 catalyst; $\epsilon_{\text{Ant-365}} = 7920 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$

The yield of the reaction seems to be dependent on melt viscosity. The percentage modification of bonded anthracene was 1.9 % in the reaction of EBA-Ant-2.

3.2. Photodimerization and reversibility of EBA functionalized with anthracene groups (EBA-Ant)

Anthracene photodimerization is well known to occur in solution²⁷ but can also be observed in the solid state forming stable dimers at room temperature.²⁸ The photodimers formed during irradiation at 365 nm in the EBA-Ant, can revert to their monomeric state by irradiation at the appropriate wavelength, ($\lambda < 300 \text{ nm}$) leading to a re-establishment of the aromatic structures of the middle ring in the two monomers.

The photoreversible reaction is shown in Figure 3. Reactivities of polymers bearing crosslinkable groups depend on the backbone, side-chain structures and their mobility in the polymer matrix.

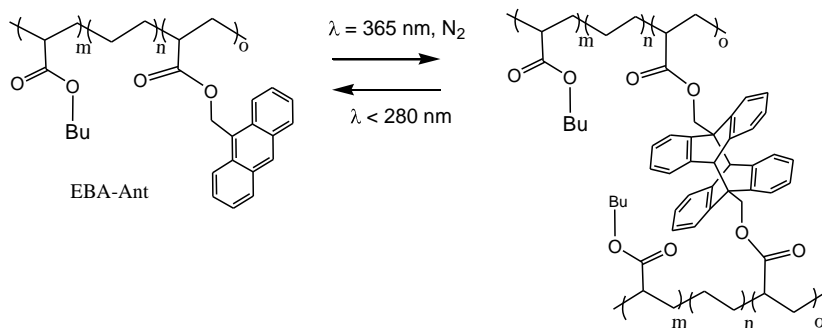


Fig. 3. Photodimerization and photocleavage of anthracene moieties bonded to EBA.

The solid-state of photodimerization of EBA-bound anthryl groups is strongly temperature dependent.²⁹ The glass transition temperature of the EBA-Ant determined by DSC appeared around -35°C and suggests a high degree of segmental or chain motion at room temperature increasing the proximity between pendant anthracene moieties and therefore the efficiency of photodimerization. The intramolecular reaction [4+4] of anthryl functionalities occurs across the 9, 10 (*meso*) positions and requires positioning themselves at appropriate distances with suitable orientation for face-to-face addition. Photoreactions in the solid state were monitored spectrometrically and the results are plotted in Figure 4.

The ultraviolet spectrum of the photodimer resembles that of 1,2-dimethylbenzene and the long wavelength bands characteristic of anthracene are absent from the spectrum. Hence, spectra (Fig. 4A) of EBA-Ant-1 at different irradiation times (each 5 min. during 40 min.) with light wavelength of 365 nm, clearly show a decrease in the

anthracene absorptions at between 350 and 410 nm (*p*-bands) and also at 254 nm (β -band). However, a complete bleaching was not observed even after prolonged irradiation. The fluorescence emission decay with irradiation at 365 nm (Fig. 4B) confirmed this observation.

As show in figure 4, A and B, the photocleavage of the dimers at 280 nm causes an increase in the conjugation length, and hence an increase of the absorption due to the appearance of the anthracene chromophores bonded to the EBA.

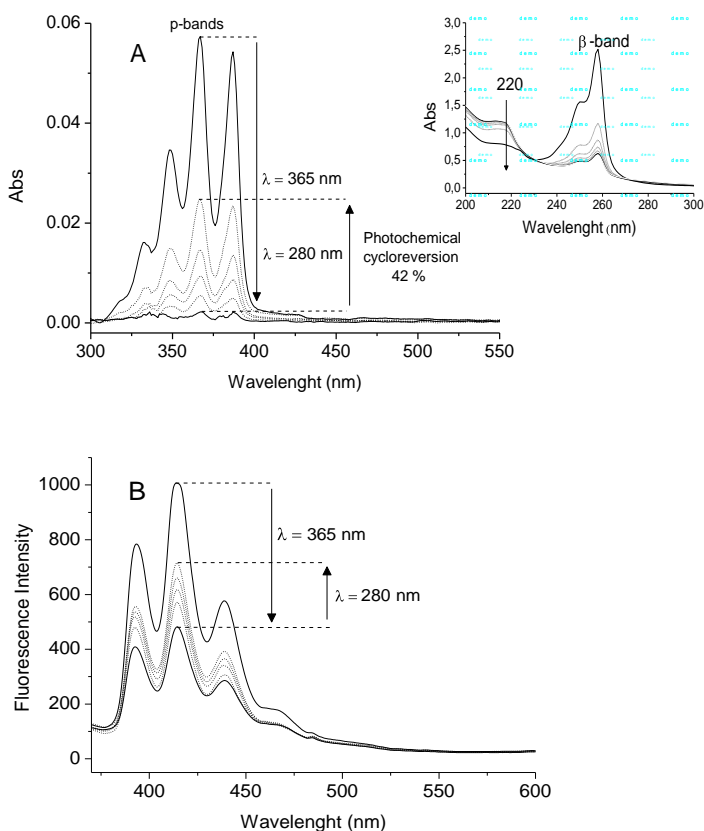


Fig. 4. Reversible photoreaction of EBA-Ant-1 film (10 microns) under nitrogen atmosphere. (A) UV absorption and (B) emission of fluorescence spectra. Inset: UV absorption in the range (200-300 nm)

Also, the UV absorption spectra in the range (200-300 nm) showed a decrease of the band at 220 nm that has been attributed²² to a recovery of the conjugation system of anthracene moieties in the EBA. As expected, fluorescence emission grew with irradiation time at 280 nm when the anthracene pendent to the EBA is regenerated. From the change in absorbance the cleavage yield was calculated and a low reversibility of 42 % was obtained during irradiation of thin films (10 microns) at 280 nm which could be due to two main factors.

The first, is that the absorbance of the butyl acrylate (BA) in the EBA prevents the irradiating light wavelength from reaching the photodimer while the second is possibly a cage effect that locks in the structure of the photodimer, or other radical processes that can lead to crosslinking¹⁷. Also, irradiation experiments performed under air atmosphere do not revert to the initial anthracene moieties due to the formation of endoperoxide type species as was already described.³⁰

In order to study the photoconversion rate of anthracene moieties to dimers in EBA matrix and the influence of the film thickness upon irradiation time, EBA-Ant-1 films (anthracene content 0.16 %) of 10 and 200 microns were prepared and irradiated at 365 nm under nitrogen atmosphere at 25 °C. The changes in the absorption spectra were monitored by UV spectroscopy (absorption at 367 nm) and the results are shown in Figure 5. Figure 5A shows the decrease in absorbance at 367 nm due to almost complete photodimerization of anthracene anchored in the EBA in both cases. Also, similar kinetics curves³¹ were obtained by plotting $\ln(A_0/A)$ vs irradiation time (Fig. 5B), indicating the small influence of the thickness in the reaction rate in this particular case.

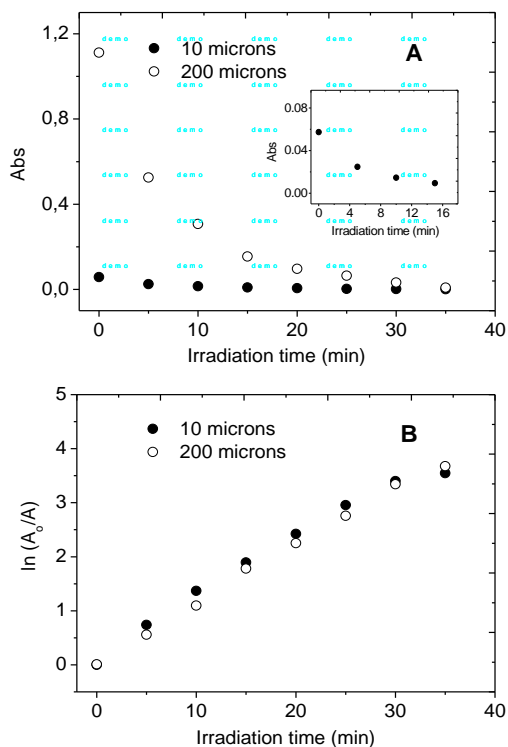


Fig. 5 Photodimerization of EBA-Ant-1 films (0.16 % of anthracene content) under nitrogen atmosphere at 25 °C as a function of irradiation time: (A) The decrease in the absorbance of *p*-band anthracene at 367 nm, (B) Plot of $\ln(A_0/A)$ vs. irradiation time (A_0 and A are the values for the absorbance at 367 nm).

Moreover, the deviation from linear behavior observed in figure 5B at higher conversions can be explained by the increasing immobilization of the anthracene chromophores during the progress of the photodimerization reaction. Finally, unreacted anthracene moieties remained in the EBA matrix even after prolonged irradiation, giving rise to a stationary concentration of anthracene. Photodimerization of anthracene seems to be dependent on the polymer structure but not on the film thickness in the interval studied here (10-200 microns).

3.3. Effect of anthracene side-chain groups on mechanical properties.

The glass transition temperature (T_g) and the interrelation between crosslinking and crystallinity was studied by dynamic mechanical analysis in EBA and EBA-Ant materials. Anthracene functionalities bonded to EBA cause an increase in T_g observed³² by comparing un-irradiated samples to the initial one (Fig. 6B). This fact, could be due to the appearance of intermolecular interactions such as Van der Waals³³ as a result of the proximity between anthracene groups attached to different EBA polymer chains.

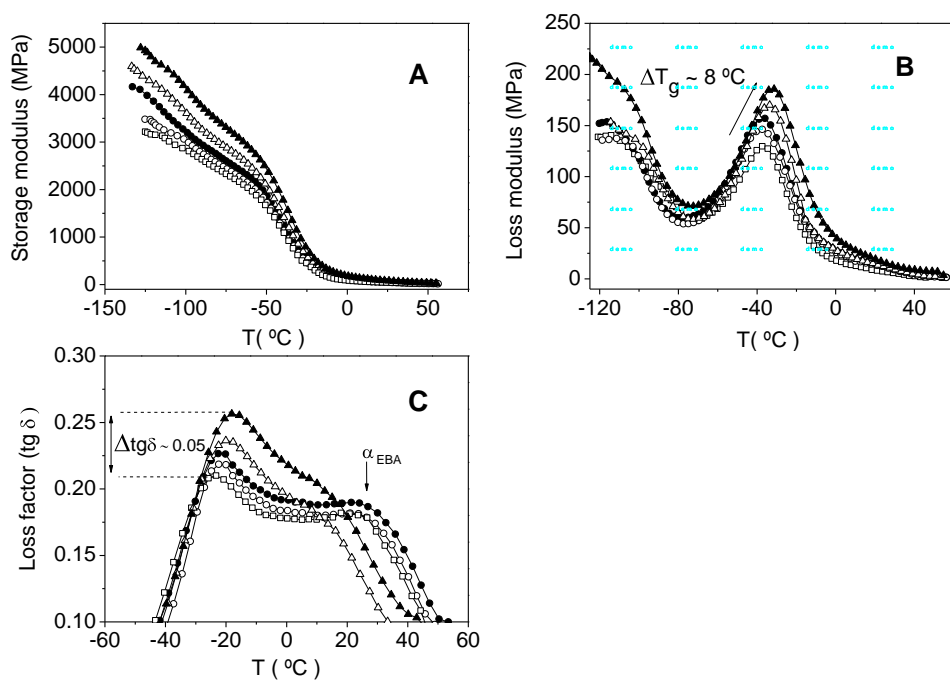


Fig. 6. Curves of storage modulus (A) loss modulus (B) and loss factor $\text{tg } \delta$ (C) versus temperature of \square EBA, \circ EBA-Ant-1 (0.16 %), \bullet EBA-Ant-1-irradiated (0.16 %), Δ EBA-Ant-2 (1.90 %), \blacktriangle EBA-Ant-2-irradiated (1.90 %). Percentage of anthracene (Ant) to EBA copolymer is indicated in brackets.

Also, these interactions would explain the differences, especially at low temperature $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$, in the values observed (Fig. 6A) for the elastic storage modulus (E'). The E' value for EBA 3136 MPa increases when anthracene was anchored to the EBA chain to values of 3374 and 4274 MPa for the modified materials with 0.16 and 1.9 % respectively. The anthracene photodimerization after irradiation in its turn increases the values of elastic storage modulus to 3850 and 4723 MPa for the same materials. The increases observed for the elastic storage modulus after UV irradiation in all the modified polymers can be attributed to the photo-crosslinking of the material and in turn is correlated with the anthracene covalently bonded to the EBA.

The three relaxation transition zones, named α , β and γ for ethylene based polymers, are well resolved and localized by the two peaks of loss modulus (E'') or loss factor ($\tan \delta$). Fig 6C shows and increase in the intensity of the $\tan \delta$ peak³⁴ due to the interactions of the anthracene groups described above which indicates that the amorphous phase increases in the EBA-Ant. As expected, after UV irradiation the values of $\tan \delta$ increase. Also, the α transition located in the range $20\text{-}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ which is also related to the molecular motion of the crystalline phase³⁵ in the EBA, disappears partially after UV irradiation in the case of films of EBA-Ant. This implies that the photocrosslinking further decreases the crystallinity of the EBA-Ant copolymer as ascertained via DSC analysis.

Also, tensile strength and retention of elongation at break were determined. In Figure 7 the changes of mechanical properties of EBA and EBA-Ant samples before and after UV irradiation are shown.

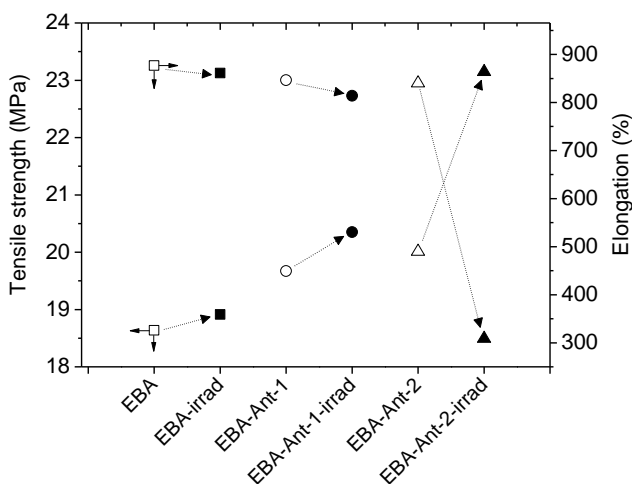


Fig. 7. Changes of tensile strength and elongation at break of EBA, EBA-Ant-1 (0.16 %) and EBA-Ant-2 (1.90 %) samples before and after irradiation at 365 nm under nitrogen atmosphere. Percentage of anthracene (Ant) anchored to EBA is indicated in brackets.

The tensile strength and elongation at break values for EBA film after UV irradiation (40 min. at 365 nm) remained almost constant indicating there was no change in the material when compared to the initial irradiated EBA sample. In contrast, irradiation of the materials containing anthracene functionalities, EBA-Ant-1 and EBA-Ant-2, caused an enhancement in the tensile strength values in both cases, in particular, a value of 23.8 MPa was reached in the case of polymer with the higher content of the anthracene chromophores (EBA-Ant-2). This increase correlates with the augmentation of crosslinking as a result of the photo-dimerization reaction of anthracene groups anchored to EBA. In addition and as expected, the values of elongation at break decreases in all cases after UV irradiation and drastically from 840 % to 310 % for the film of EBA-Ant-2 due to the higher rigidity of the crosslinking network where the elevated content of the anthracene hinders reaction (1.9 % of anthracene).

The modified EBA with anthracene functionalities allow a rapid crosslinking of thin film in a one-step irradiation process at room temperature without migration of additives and hence avoiding environmental pollution and using readily available UV light sources to irradiate the material at 365 nm. The crosslinked EBA through anthracene chromophores exhibited higher mechanical properties that are potentially interesting from an applied point of view.

4. Conclusions

Transesterification reaction in the molten state was successfully employed for the chemical modification of EBA with 9-methylen anthracene moieties. It was demonstrated that photocrosslinking of the EBA copolymers with light wavelengths > 300 nm containing the 9-methylen anthracene structural units is attributed mainly to a face to face dimerization even though other possible radical processes could take place. Irradiating at 280 nm polymeric photodimers can be cleaved and the anthracene moieties regenerated in the polymer matrix. The anthracene grafted EBA copolymers could subsequently be manipulated to develop polymer materials with desirable enhanced physical-chemical properties to suit end-use applications.

Indeed this process provides an interesting treatment for photoreversible optical switching of ethylene butyl acrylate copolymers in the solid state. With greater control over the structure and reaction quantum yield and efficacy potential thermoplastic devices may be developed.

Acknowledgement. This work was supported by CDTI under Project CENIT-TRAINER and by MICINN, Ref. MAT2012-31709.

References

- ¹Tamboli, S.M., Mhaske, S.T., Kale, D.D., "Crosslinked polyethylene". *Indian J. Chem. Tech.*, 2004, 11, 853-864
- ²Samburski, G., Narkis, M., "Structure and properties of peroxide crosslinked polyethylene tubing after drawing". *J. Macromol. Sci. Phys B*, 1996, 35, 843-862
- ³Dakin, Y.I., "Radiation-induced network formation in polymers". *J. Appl Polym. Sci.*, 1996, 59, 1355-1363
- ⁴Tinger, T., Batmaz, A., Akay, G., "Drawing behaviour of high density polyethylene crosslinked by ultraviolet radiation in the presence of acetophenone". *Radiat. Phys. Chem.*, 1990, 36 (3), 345-351
- ⁵Lukak, I., Kosa, C., Weiss, G., "Photo-crosslinking of polyethylene by mono- and diacetophenone derivatives and their precursors". *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2009, 8, 1389-1400
- ⁶Chen, Y.L., Rånby, B., "Photocrosslinking of Polyethylene. I Photoinitiators, crosslinking agent, and reaction kinetics". *Journal of Polymer Science*, 1989, 27, 4051-4075
- ⁷Qu, B., Xu, Y., Ding, L., Rånby, B., "A new mechanism of benzophenone photoreduction in photoinitiated crosslinking of polyethylene and its model compounds". *Journal of Polymer Science, Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38, 999-1005
- ⁸Yao, D., Qu, B., Wu, Q., "Photoinitiated crosslinking of ethylene-vinyl acetate copolymers and characterization of related properties". 2007, 47, 1761-1767
- ⁹Christensen, S.K., Chiappelli, Hayward, R.C., "Gelation of copolymers with pendent benzophenone photo-crosslinkers". *Macromolecules*, 2012, 45, 5237-5246
- ¹⁰Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N.S., "Free radicals macrophotoinitiators: an overview on recent advances". *Journal Photochem. Photobiol.*, 2003, 159, 103-114
- ¹¹Moad, G., "Synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion". *Prog. polym Sci*, 1999, 24, 81-142
- ¹²Hu, G.H., Flat, J.J., Lambla, M., "Exchange and free radical grafting reactions in reactive extrusion". *Makromol. Chem., Macromol Symp.*, 1993, 75, 137-157
- ¹³Lambla, M., In: Allen, G., editor. "Comprehensive polymer science", Suppl. 1. NewYork: Pergamon Press; 1992. p. 575.
- ¹⁴Hu, G-H., Lambla, M., "Catalysis and reactivity of the transesterification of ethylene and alkyl acrylate copolymers in solution and in the melt". *Polymer* 1994, 35, 3082-3090.

- ¹⁵López-Vilanova, L., Espí, E., Martínez, I., Fierro, J.L.G., Corrales, T., Catalina, F., "Photostabilization study of ethylene-butyl acrylate copolymers functionalized in the molten state with hindered amine light stabilizers (HALS)", *Polymer Degradation and Stability.*, 2013, 98, 2146-2152
- ¹⁶Coursan, M., Desvergne, J-P., "Reversible photodimerisation of ω -anthrylpolystyrenes" *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 197, 1599-1608
- ¹⁷Jones, J.R., Liotta, Ch.L., Collard, M., Scghiraldi, D.A., "Photochemical Cross-Linking of Poly(ethylene-terephthalate-co-2,6-anthracenedicarboxylate), *Macromolecules*", 2000, 33, 1640-1645
- ¹⁸Tazuke, S., Hayashi, N., "Functionality and Structure of Polymers. II. Photodimerization of Polymer-Bound Anthryl Groups and Thermal Dissociation of the Photodimer". *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, 16, 2729-2739
- ¹⁹Mitsuishi, M., Tanuma, T., Matsui, J., Chen, J., Miyashita, T., "In situ monitoring of photo-cross-linking of anthracene chromophores in polymer langmuir-blodgett films by integrated optical waveguide technique", *Langmuir*, 2001, 17, 7449-7451
- ²⁰Bouas-Laurent, H., Castellan, A., Desvergne, J-P., "From anthracene photodimerization to jaw photochromic materials and photocrowns" *J. Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, 2633-2648
- ²¹Bratschkov, C., Karpuzova, P., Mullen, K., Klapper, M., Schopov, I., "Synthesis and photochemical transformations of an anthracene containing methacrylic copolymer". *Polymer Bulletin*, 2001, 46, 345-349
- ²²Hargreaves, J., "Solid state photobleaching and photocrosslinking of copolymer containing the anthracene chromophores", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1989, 27, 203-216
- ²³Cornelissen, C., Rettig, W., Desvergne, J.P., Bouas-Laurent, H., "Multiple emitting species and competing intramolecular fluorescence quenching in 9,9'-dianthrylmethanol and model compounds". *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 239, 290-298
- ²⁴Hu, G-H., Sun, Y-J., Lambla, M., "Catalysis of the transterification of poly[ethylene-co- (vinyl acetate)] by organometallic compounds in the melt". *Makromol. Chem.*, 1993, 194, 665-675
- ²⁵Hargreaves, J.S., Webber, S.E., "Photophysics of anthracene polymers: Fluorescence, singlet energy migration, and photodegradation". *Macromolecules*, 1984, 17 (2), 235-240
- ²⁶Coursan, M., Desvergne, J. P., Deffieux, A., "Reversible photodimerisation of ω -anthrylpolystyrenes". *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 197 (5), 1599-1608
- ²⁷Stein, S., Müllen, K., "Synthesis of oligoanthylenes and their photopolymerization in solution", *Acta Polym.*, 1996, 47, 85-91

- ²⁸Paul, S., Stein, S., Knoll, W., Müllen, K., "Photobleaching of oligoanthrylenes in the film state". *Acta Polym.*, 1996, 47, 92-98
- ²⁹Tazuke, S., Hayashi, N., "Functionality and structure of polymers. II. Photodimerization of polymer-bound anthryl groups and thermal dissociation of the photodimers". *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1978, 16 (11), 2729-2739
- ³⁰Fidder, H., Lauer, A., Freyer, W., Koeppel, B., Heyne, K., "Photochemistry of anthracene-9,10-endoperoxide", *J. Phys. Chem., A*, 2009, 113, 6289-6296
- ³¹Tazuke, S., Hayashi, N., "Functionality and structure of polymers. II. Photodimerization of polymer-bound anthryl groups and thermal dissociation of the photodimers". *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, 16 (11), 2729-2739
- ³²Shenhar, R., Sanyal, A., Uzun, O., Rotello, V. M., "Anthracene-functionalized polystyrene random copolymers: Effects of side-chain modification on polymer structure and behavior". *Macromolecules* 2004, 37 (1), 92-98
- ³³Grimme, S., Diedrich, Ch, Korth, M., "The importance of inter- and intramolecular van der waals interactions in organic reactions: The dimerization of anthracene revisited". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45 (4), 625-629
- ³⁴Yao, D., Qu, B., Wu, Q., "Photoinitiated crosslinking of ethylene-vinyl acetate copolymers and characterization of related properties". *Polym. Eng. Sci.*, 2007, 47 (11), 1761-1767
- ³⁵Passaglia, E., Coiai, S., Giordani, G., Taburoni, E., Fambri, L., Pagani, V., Penco, M., "Modulated crosslinking of polyolefins through radical processes in the melt". *Macromol. Mat. Eng.*, 2004, 289 (9), 809-817

PHOTOREVERSIBLE CROSSLINKING OF POLY-(ETHYLENE-BUTYL-ACRYLATE) COPOLYMERS FUNCTIONALIZED WITH COUMARIN CHROMOPHORES USING MICROWAVE METHODOLOGY.

L. López-Vilanova¹, I. Martínez², T. Corrales¹, F. Catalina¹.

¹*Departamento de Química Macromolecular Aplicada, Grupo de Fotoquímica, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), c / Juan de la Cierva, 3 28006 Madrid, Spain.*

²*Centro de Tecnología, Repsol, Dirección de Tecnología Química, Autovía A-5, Km.18, 28931 Móstoles, Madrid., Spain.*

Keywords: Coumarin dimerization, Reversible photocrosslinking, Microwave, Functionalization, Ethylene-butyl acrylate copolymers.

ABSTRACT

Coumarin chromophores were successfully bonded onto an ethylene-co-butyl acrylate with a content of 17 % in butyl ester under mild conditions in solution via microwave radiation. The synthesis consisted of three steps: partial conversion of butyl esters into carboxylic acid groups, conversion of carboxylic acid functionalities into acid chloride groups and esterification using 7-(3-hydroxy-propoxy) coumarin. The EBA modified with coumarin groups was characterized using FTIR, NMR, UV spectroscopy and thermal methods. The modified EBA with coumarin moieties (EBA-g-coum) was crosslinked by irradiating at 365 nm and the coumarin photodimers were cleaved by irradiating at 280 nm. The reversibility of the photoreactions in the solid state was monitored using UV spectroscopy. Additionally, the mechanical properties of the materials were determined.

1. Introduction

Crosslinking leads to the formation of insoluble and infusible polymers as results of a three-dimensional structure. In particular, crosslinking of polyethylenes forms a dense network with a high

molecular weight, improving in several properties, such as impact strength, creep, abrasion, environmental stress cracking resistance (ESCR) and thermal stability. Other important properties like tensile strength and density do not significantly change. Polyethylene with a low degree of crosslinking can be processed by extrusion or injection moulding and retain some crystallinity and crystallite size which preserves typical polyethylene parameters,^{1,2} such as Young's modulus, peak melting temperatures and melt index.

Recently, ethylene-butyl acrylate copolymers (EBA) have been increasingly used in outdoor applications as a base polymer film due to some advantages compared to polyethylene resulting from its greater polarity and lower crystallinity, which can provide higher compatibility with the majority of organic additives. This fact increases the dispersibility and the maximum concentration of stabilizers in the polymeric matrix, improving film quality and enhancing service life. A low concentration of crosslinking in EBA films could improve specific properties related to film resistance in packaging applications.

Recently, polymers containing photosensitive functional groups have gained significant attention.^{3,4} A number of publications have appeared concerning reversible photo-induced crosslinking of polymers based on photodimerization of anthracene,⁵ sulphides,⁶ chalcone,^{7,8} cinnamoyl^{9,10} and coumarin.¹¹ The use of coumarins in polymeric applications¹² has increased significantly over the last few years and continues to expand due to their intriguing properties, which are suitable for many fields,^{13,14,15} such as biochemicals, electrooptical materials, organic-inorganic hybrid materials, liquid crystalline materials, and light-harvesting/energy-transferring materials.

Coumarin functionalities have been incorporated as pendent or terminal groups of linear polymer chains via copolymerization or chemical modification^{16,17,18,19,20} in acrylic, vinyl and polyurethane polymers but have not been used to crosslink polyethylene polymers.

In recent publications,^{21,22} we studied the transesterification reaction in the molten state of EBA and the photocrosslinking of EBA containing anthracene chromophores bonded to the polymer using reactive extrusion. In this paper, we present the results obtained from microwave assisted chemical modification of EBA in solution at 65 °C to bond a derivative of coumarin 7-(3-hydroxy-propoxy) coumarin through the acrylic co-monomer. The sequence of the reaction performed is shown in Fig. 1.

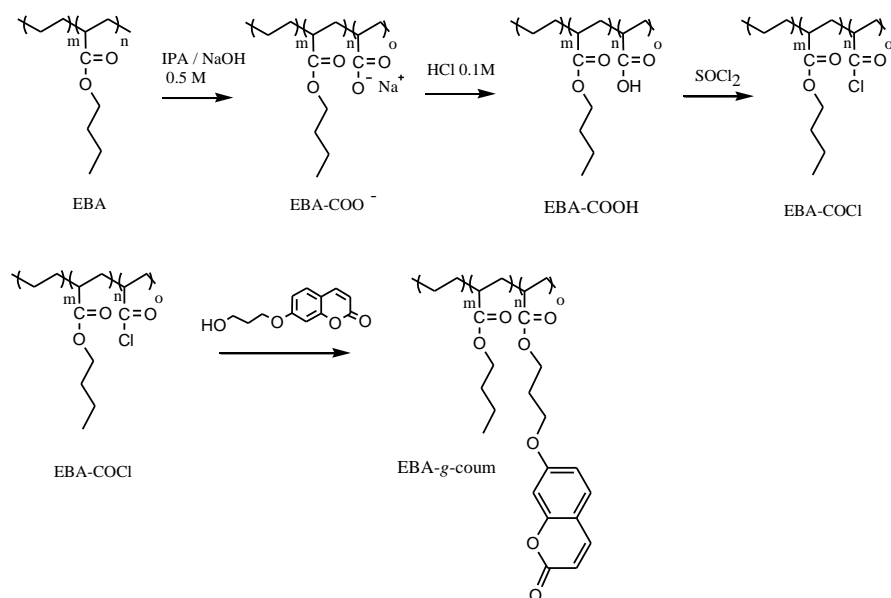


Fig. 1. Microwave reaction sequence to covalently bond coumarin functionalities onto EBA (in solution at 65 °C).

Additionally, we studied the reversible photocrosslinking in the EBA solid state using bonded coumarin chromophores. The effect of crosslinking was evaluated using Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) coupled with measurements of the tensile strength and retention of elongation at break.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials, reagents and film preparation

An EBA copolymer with a 17 % (w/w) of butyl acrylate (density $0.924 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) was supplied by Repsol (Madrid, Spain). Low-density polyethylene LDPE and EBAs with different content in butyl acrylate (3%, 8%, 13 %) were used as reference polymers and were also supplied by Repsol. Thionyl chloride (SOCl_2) and anhydrous tetrahydrofuran (THF) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Reactive 7-(3-hydroxy-propoxy) coumarin (HO-coum) was synthesized following the procedure described in the bibliography²³ from commercial 7-hydroxy coumarin supplied by Aldrich.

EBA-films with thicknesses of 5, 50 and 100 μm and sizes of 40 x 40 mm were prepared using compression moulding in an automatic Press *ATLAS T8* plates fixing a maximum pressure of 2 ton and a temperature of 140 °C. The thicknesses of the films were controlled using appropriate spacer rings.

2.2. Spectroscopic characterization and thermal analysis

Attenuated Total Reflectance / FT-Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) was used to characterize polymer films of EBA, before and after MW reactions. *ATR-FTIR* spectra were obtained using a *PERKIN ELMER BX-FTIR Spectrometer* coupled with a *MIRacleTMATR* accessory, from *PIKE Technologies* and interferograms were obtained from 32 scans. The extent of modifications was initially estimated by measuring the levels of the ketone carbonyls from butyl ester (1735 cm^{-1}), sodium carboxylate (1568 cm^{-1}) and acid chloride (1792 cm^{-1}). The degree of hydrolysis of the EBA-COOH films was determined using FTIR spectra in transmission mode. UV spectroscopy on a *PERKIN ELMER Lambda 35* spectrometer was used for the quantitative determination of the coumarin moieties anchored to EBA.

Proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectra were recorded in CDCl_3 or $d_8\text{-THF}$ solution on a *Varian-Inova-400* instrument operated at 400 MHz. Mass Spectra (MS) were recorded on a *HP 5973-MSD* spectrometer.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed on a *METTLER DSC-823^e* instrument over the range from -60 to $300\text{ }^\circ\text{C}$. EBA (17% of BA), EBA-*g*-coum and irradiated EBA-*g*-coum (10 mg) were analysed in standard cells at a constant heating rate of $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in an inert nitrogen atmosphere. The instrument was calibrated using an indium standard (melting temperature $T_m = 429\text{ K}$ and melting enthalpy $\Delta H_m = 25.75\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). DSC heating scanning of all the samples was undertaken to find any effects on the thermal properties and degree of crystallinity. The melting peak (T_m) and the melting enthalpy (ΔH_m) were obtained, and the crystallinity percentages (χ_c) were determined

using the area of the melting endothermic peak and related to a reference 293 J·g⁻¹ for crystalline polyethylene.²⁴

Thermogravimetric Analysis (TGA) was performed in a *TGA Q-500* (Perkin-Elmer). The heating rate for the dynamic conditions was 10 °C·min⁻¹, and the nitrogen flow was held constant at 60 ml·min⁻¹.

2.3. Mechanical properties

Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) analysis was performed using a *METTLER-TOLEDO DMA/SDTA861^e* instrument in a tensile mode at a frequency of 1 Hz and a heating rate of 2 °C/min over the temperature range from -130 °C to 60 °C to compare the results of the different EBA films. The DMTA measurements were performed using 100-micron-thick films.

The tensile strength and retention of elongation at break were determined using a dynamo-metric *MTS model Q-Elite* apparatus. The experiments were conducted at room temperature with a deformation rate of 10 mm/min using standard dumbbell probes (5 specimens) with lengths of 35 mm obtained from 100-micron-thick films.

2.4. Microwave equipment

The microwave equipment used in this work was an *Anton Paar MonowaveTM 300* microwave synthesis reactor with an infrared sensor (IR pyrometer). All reactions were performed in pressure-resistant test tubes with capacities of 30 ml, sealed with silicon septa and stirring using magnetic stir bar.

2.5. *EBA modification by hydrolysis (EBA-COOH) and acid chlorination (EBA-COCl)*

EBA (17% BA) was hydrolyzed using a modified procedure of the method reported in the bibliography^{25,26} to perform the reaction in microwave reactor. EBA (250 mg) was placed in a 30ml MW-test tube and filled with a mixture of 10 ml of THF and 1 ml of a 0.5M NaOH solution in isopropanol. The temperature was fixed at 65°C and the mixture was stirring at 600 rpm for 6 h. After completion of the reaction, the EBA-COO⁻ was separated from the medium at room temperature and neutralized in the second step by adding 30 ml of an aqueous HCl solution (0.1M) to the polymer and keeping the mixture at 50°C for 1 h. The resulting hydrolyzed EBA-COOH was then repeatedly washed on a Buchner funnel with distilled water to remove residual solvents and inorganic salts and then dried to a powder.

The conversion of EBA to EBA-COOH was confirmed using ¹H-NMR and evaluated using FTIR spectroscopy (Fig.2).

¹H-NMR (400 MHz, d₈-THF): δ (ppm) = 0.96, 1.29, 1.33, 1.57, 1.64, 2.31 (aliphatic chain) 2.31 (CH-CO-OR), 4.08 (R-CO-O-CH₂), 9.73 (R-CO-OH).

EBA-COOH (250 mg, 0.17 mmol) thionyl chloride (0.25 ml, 3.44 mmol) and 10 ml of anhydrous THF were placed with in a 30-ml microwave reactor. The acid chlorination reaction was performed under microwave irradiation at 65 °C with stirring at 600 rpm. After 60 min the crude product was precipitated in dichloromethane, filtrated and dried under vacuum until a constant weight was reached.

The conversion of the acid groups to EBA-COCl was quantitative and confirmed using FTIR spectroscopy (Fig. 2) and $^1\text{H-NMR}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$): δ (ppm) = 0.96, 1.29, 1.33, 1.57, 1.64, 2.31 (aliphatic chain), 2.87 (CH-CO-Cl), 4.08 (R-CO-O-CH₂).

2.6. Functionalization of EBA-COCl with coumarin groups

2.6.1. Synthesis of 7-(3-hydroxypropoxy) coumarin

7-Hydroxycoumarin (1g, 6.2 mmol) was combined with 3-bromo propanol (1.23 g, 9.3 mmol), potassium carbonate (2.35 g, 17 mmol) and acetone (20 ml) in a pressure-resistant tube at 50 °C for 12 h under microwave radiation. The crude product was further purified using chromatography on a silica gel column an ethyl acetate /hexane (1/1 v/v) and dried under vacuum to give the final product. Yield: 70 %. The structure of the product was confirmed using $^1\text{H-NMR}$, ATR- FTIR and EI-MS.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.09 (m, 2H), 3.88 (t, 2H), 4.18 (t, 2H) 6.25 (d, 1H), 6.82 (d-d, 1H), 6.85 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.63 (d, 1H). ATR-FTIR: 3254 cm^{-1} (-OH st) 2956, 2875 cm^{-1} (-C-H st), 1730 cm^{-1} (-C=O), 1614 cm^{-1} (C=C). EI-MS: m/z = 221(M^+).

2.6.2. Esterification of EBA-COCl with 7-(3-hydroxypropoxy) coumarin (EBA-g-coum)

First, 250 mg (0.17 mmol) of EBA-COCl and 65 mg (0.3 mmol) of 7-(3-hydroxypropoxy) coumarin and 10 ml of anhydrous THF were placed in a pressure-resistant tube at 65°C and stirred for 18 h at 600

rpm. The vial was then rapidly cooled using compressed air to 55 °C, and the solution was immediately precipitated in dichloromethane, filtrated and dried under vacuum overnight.

Finally, un-reacted coumarin was completely removed in one cycle of solution/precipitation (THF/dichloromethane), and the final product was characterized using UV spectroscopy and $^1\text{H-NMR}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_8 -THF) Protons of the structure are numbered in Fig 4: δ (ppm) = 0.96 (H-4, H-8), 1.29 (H-3), 1.33 (H-7), 1.57 (H-6), 1.64 (H-2), 2.09 (H-10), 2.31 (H-1), 3.88, 4.08 (H-5, H-9), 4.18 (H-13), 6.25 (H-16), 6.82 (H-13), 6.85 (H-12), 7.36 (H-14), 7.63 (H-15).

2.7. Reversibility of photodimerization

To investigate the reversibility of the photodimerization, EBA-g-coum films were exposed to UV light using a *Bio-Link-BLX* Q-UV irradiation system, equipped with 5 UV lamps (5 x 16 W) with emission centered at wavelengths of 365 or 254 nm. For both reactions of photodimerization (at 365 nm) and photocleavage (at 254 nm), the samples were irradiated using band pass filters *ORIEL Ref. 1OBPF-10-365 and 1OBPF-10-254* respectively.

EBA-g-coum was exposed to 365 nm light (10 mW/cm²) at different irradiation times to study photodimerization. Irradiation using 254 nm lamps (10 mW/cm²) allowed for the study of the photocleavage of crosslinked EBA-g-coum. Both photoreactions were repeatedly performed (5 cycles) and monitored using UV spectroscopy allowing for the evaluation of the effectiveness of the reversibility.

3. RESULT AND DISCUSSION

3.1. Microwave assisted functionalization of EBA with coumarin groups

The functionalization of EBA (17 % BA) was performed following the sequence of reactions shown in figure 1. The different modifications of EBA, hydrolysis of butyl ester, acid chlorination and esterification with hydroxyl coumarin were accomplished successfully in solution under microwave irradiation. All the modified EBA products were isolated and characterized using ATR-FTIR spectroscopy. Fig. 2 shows the characteristic stretching vibration of the carbonyl bonds of the products after each synthesis step.

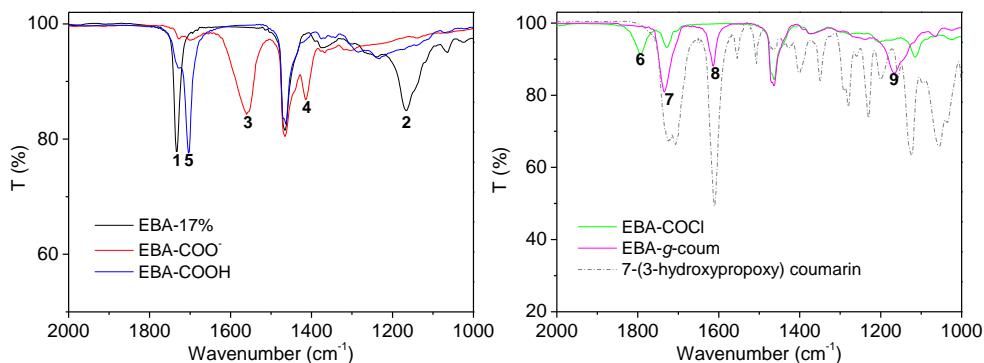


Fig. 2. ATR-FTIR spectra in the carbonyl region of EBA (17 % of BA content) and the modified EBA's: (1) 1735 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ butyl ester, (2) 1165 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$ aliphatic ester (3, 4) $1568, 1413\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ of carboxylate anion respectively, (5) 1703 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ carboxylic acid, (6) 1793 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ acyl chloride. In the case of EBA modified with 7-(3-hydroxy propoxy) coumarin: (7) 1730 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ lactone (8) 1614 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$ coumarin aromatic ring and (9) 1165 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$ aliphatic ester. Also, spectrum of 7-(3-hydroxypropoxy) coumarin has been included.

As Fig. 2 shows, EBA was partially hydrolyzed after reacting for 6 h using a sodium hydroxide solution in a mixture of THF/IPA. The FTIR

spectra in the carboxylic region confirm that, in both the carboxylate anion (EBA-COO⁻) and carboxylic acid (EBA-COOH) forms, the carbonyl butyl ester band (1735 cm^{-1}) is present to some degree after the reaction.

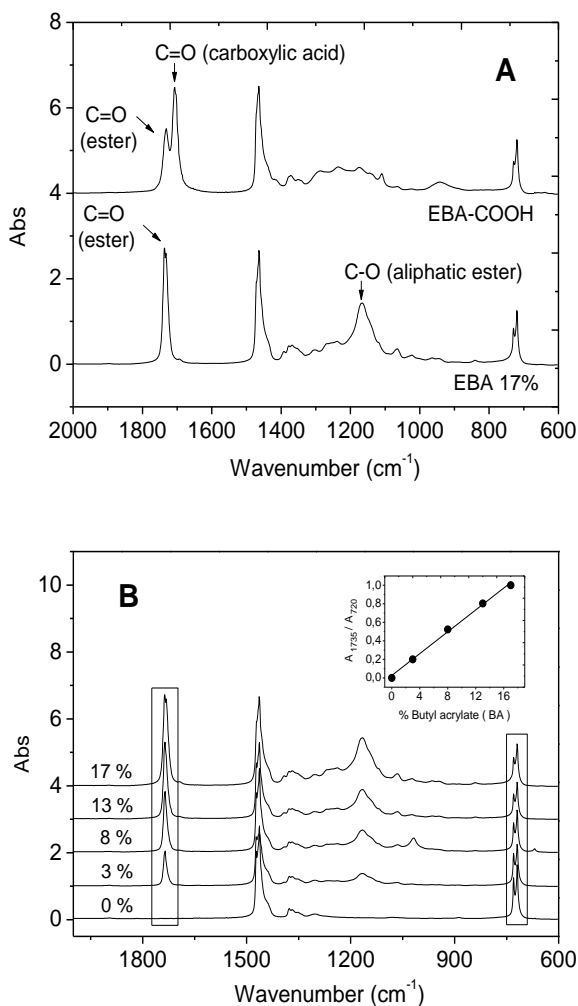


Fig. 3. (A) FTIR spectra of initial EBA with a content of 17 % in butyl acrylate and EBA hydrolyzed (EBA-COOH) in the region between 2000 and 600 cm^{-1} . (B) FTIR spectra of LDPE and EBA's with different content in butyl acrylate (3%, 8%, 13%, 17 %) and normalized curve of calibration $\text{Abs}_{1735}/\text{Abs}_{720}$ versus percentage of butyl acrylate in EBA (slope= 0.059, $R^2= 0.99$). Films thickness = 50 μm .

The relative conversion (RC) for the hydrolysis reaction of butyl ester in the EBA copolymer was semi-quantitatively determined using two approaches: the first method used the FTIR spectra (Fig. 3A) and applied the following equation,²⁷ $RC \% = 1 - r \cdot 100$ where r is the ratio between the intensity of the ester bands of the initial EBA and the modified EBA-COOH.

Additionally, the degree of hydrolysis was calculated using the calibration curve (Fig. 3B) obtained from the EBA spectra of different contents in butyl ester (3%, 8%, 13% and 17 %). In both cases, the degree of hydrolysis was 8.5 % which is equivalent to 50 % of the initial BA content in the EBA. However, even if the reaction time was longer than 4 h, the degree of hydrolysis remained constant at 8.5 %. Under these conditions, a plateau was reached in hydrolysis conversion.

A similar result was reported by other authors²⁸ in the hydrolysis of ethylene vinyl acetate copolymers (EVA, 19% of VA) which result in a change of the acetate groups into hydroxyl groups. They found that, even if the reaction time was longer than 5 h (in solution of tetrahydrofuran using a similar hydrolysis medium), the degree of hydrolysis was constant at approximately 50% and did not increase further. The cause of this limit conversion might be that the hydrolysis reactions of EVA and EBA reached a balance after a few hours independent of the heating procedure.

Additionally, total hydrolysis after 6 hours has been reported²⁹ for EVA (19 % of VA) while using a higher concentration of NaOH (3.0 M). The medium conversion (50 %) of hydrolysis of EBA was more convenient for further studies of functionalization with coumarin.

The acid groups present in EBA-COOH were converted to acid chloride under microwave heating. After 1 h of reaction with thionyl

chloride, the transformation was quantitative, as shown the band at 1793 cm^{-1} of $\nu(\text{C=O})$ corresponding to acyl chloride (Fig 2).

The last step in the modification procedure was the reaction of EBA-COCl with the previously synthesized derivative 7-(3-hydroxy-propoxy) coumarin. The reaction between the acid chloride functionality and the primary alcohol was almost quantitative. The acyl halide band at 1793 cm^{-1} (4 in Fig.2) was not observed after the reaction in the reaction product spectrum, EBA-g-coum. The ATR-FTIR spectra of EBA-g-Coum (Fig. 2) showed characteristic bands of $\nu(\text{C=O})$ coumarin lactone at 1730 cm^{-1} (7 in Fig.2), the $\nu(\text{C=C})$ coumarin aromatic ring at 1614 cm^{-1} (8 in Fig.2) and the $\nu(\text{C-O})$ at 1165 cm^{-1} (9 in Fig.2) of aliphatic ester after purification which confirms EBA functionalization with coumarin.

The amount of coumarin grafted to EBA-g-coum was determined using the absorption coefficient of 7-(3-hydroxy-propoxy) coumarin previously calculated in THF, $\epsilon_{320} = 1.03 \times 10^4\text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$. Therefore, the coumarin concentration anchored to EBA was $3.6\cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, corresponding to 8.45%. This value determined spectrophotometrically is in agreement with the 50% of butyl ester content determined using FTIR.

The results confirm that butyl esters in EBA were converted to carboxylic acid groups using microwave irradiation and NaOH treatment and then to acid chloride when EBA-COOH was reacted with SOCl_2 . They also show that EBA modified with acid chloride forms an ethyl ester of coumarin when EBA-COCl was reacted under microwave irradiation with 7-(3-hydroxy-propoxy) coumarin in anhydrous THF at 65°C for 18 h. Fig. 2 summarizes the chemistry we observed.

3.2. Photodimerization and photocleavage of coumarin groups anchored to EBA

As mentioned previously, coumarin possesses inherent reversible photoreactivity. The photodimerization and dimerization reactions of coumarin functionalities bonded to the EBA are shown in Fig. 4.

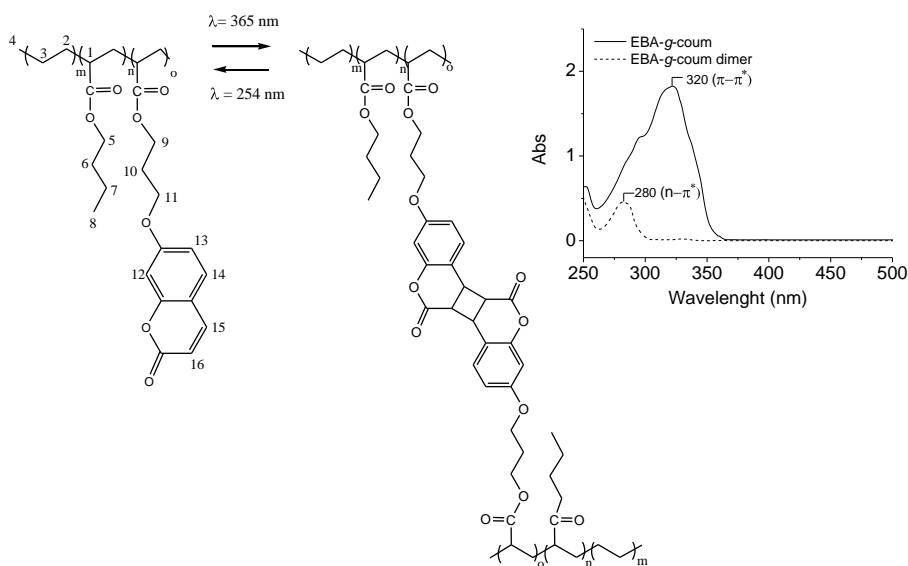


Fig. 4. Photoreversible reactions in the solid state of coumarin anchored to EBA upon irradiation with 365 and 254 nm UV light and UV spectra of EBA-g-coum before and after irradiation at 365 nm in films of 5 μm thickness; $\epsilon_{320} = 1.03 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

To monitor whether and to what extent the photoreversible process is inherited by the polyolefin in the solid state; UV spectroscopic analysis was performed and is shown in Fig. 4. The UV spectrum of EBA-g-coum in the solid state (Fig. 4) exhibits two absorptions bands which can be attributed to the ($n-\pi^*$) transition below 300 nm due to electrons of the conjugated benzene nucleus and submerged under the strong ($\pi-\pi^*$) transition centered at 320 nm corresponding to the 2-pyrone

nucleus of coumarin.³⁰ After irradiation at 365 nm, only the ($n-\pi^*$) transition at 280 nm appears in the spectrum due to the conversion of the double bonds of the coumarin groups anchored to EBA.

EBA-g-coum films with thicknesses of 5 μm were irradiated with UV irradiation at 365 and 254 nm to study the reversibility of the photodimerization reaction. As mentioned above, the absorbance values at 320 nm can be used to calculate the dimerization degree of the coumarin moieties anchored to EBA: $\% \text{Dimerization} = 1 - A_t^{320} / A_0^{320} \cdot 100$ where A_t denotes the absorbance at time t , and A_0 is the initial absorbance. The results are plotted in Figure 5.

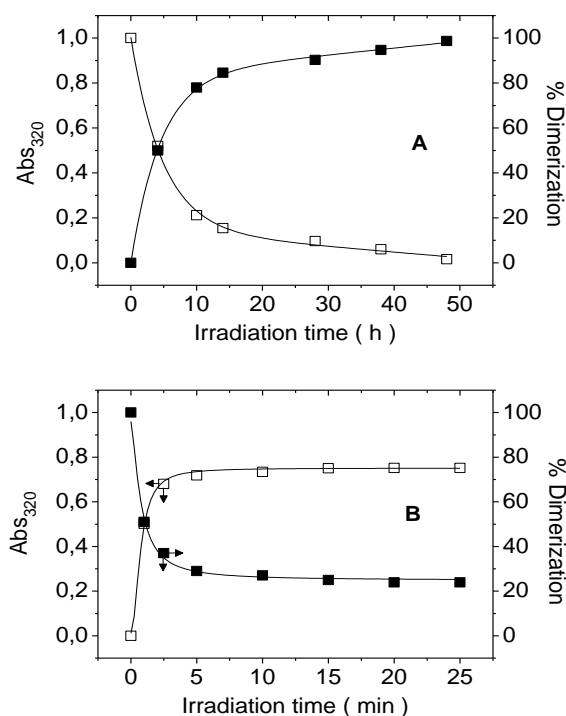


Fig. 5. Normalized data of absorbance at 320 nm versus time in films of EBA-g-coum (8.45% of coumarin and 5 μm of thickness): (A) photodimerization upon UV irradiation at 365 nm; (B) photocleavage upon UV irradiation at 254 nm.

Fig 5A shows that, after 48 h of irradiation at 365 nm, a maximum of 99.4 % of the coumarin moieties are dimerized. Additionally, longer irradiation times did not increased the dimerization. This high conversion is in agreement with the disappearance of the ($\pi-\pi^*$) transition at 320 nm in Fig. 4 due to [2+2] cycloaddition of the coumarin chromophores. Moreover, the photocleavage of the dimers rapidly occurred on a time scale of minutes during irradiation at 254 nm (Figure 5B). A plateau in conversion was reached after 5 min of irradiation, and the maximum conversion of 76.1 % was reached after 15 min. An increase in the irradiation time resulted in degradation of the photocleavage process, leading to an irreversibly crosslinked structure.

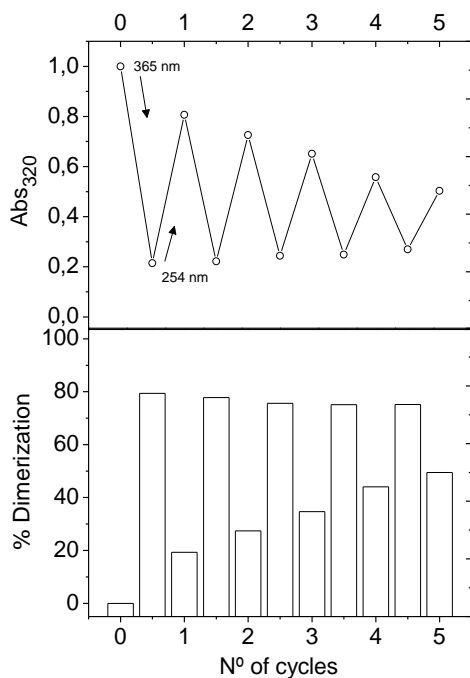


Fig. 6. Normalized data of absorbance at 320 nm versus time and percentage of dimerization in films of 5 μm of thickness upon alternating irradiation at 365 nm (10 hours) and 254 nm (15 min).

Therefore, the irradiation time in the solid state at short wavelength is critical to obtain a reversible photo-response that can occur multiple times.³¹ Photodimerization and photocleavage cycles of EBA-g-coum material (8.45 % of coumarin content) were repeatedly performed to study the reversibility of the reactions in the solid state (Fig. 6). Each cycle consisted of 10 h of irradiation at 365 nm and, subsequently, 15 min of irradiation at 254 nm.

Irradiation at shorter wavelength ($\lambda = 254$ nm) causes the breakdown of the dimers of coumarin but can also lead to the formation of new dimers, reaching a dynamic equilibrium³² between the two photoproducts thus explaining the decrease observed in absorbance values at 320 nm after each irradiation cycle. Furthermore, small amount of asymmetric fragmentation³³ products of the coumarin dimer during photo-cleavage using 254 nm light could be attributed to the loss of hysteresis observed after each irradiation cycle.

Finally, irradiation at 254 nm for periods longer than 15 min (Fig.6B) did not increased the yield of the reversibility reaction in each cycle. Therefore, it seems reasonable to assume that the photocleavage reaction proceeds simultaneously with other photoreactions.

3.3. Thermal characterization of EBA-g-coum before and after irradiation

The thermal properties of EBA and EBA-g-coumarin were determined using DSC and TGA before and after UV irradiation at 365 nm. The values obtained are summarized in Table 1. The functionalization of EBA with coumarin (8.45 %) caused a slight decrease in the values of crystallinity from 33 to 30 %. This fact could

be attributed to an increase in the steric hindrance of the side groups which results in the loss of packaging polyethylene chains of EBA.

Table.1 Thermal properties (DSC and TGA) of EBA and EBA-g-coum (8.45 % coumarin content) before and after irradiation.

Material	^a T _m (°C)	ΔH _m (J·g ⁻¹)	^b χ _c (%)	^c T _{onset} (°C)	^d T ₅₀ (°C)
EBA-17% in BA	96	97	33	353	450
EBA-g-coum	96	87	30	354	450
EBA-g-coum-dimer ^e	96	68	23	364	454

^aMeasured by DSC second heating run at a heating rate of 5 °C·min⁻¹; ^bDegree of crystallinity calculated from the melting enthalpy: $\chi_c (\%) = (\Delta H_m / \Delta H_c) \cdot 100$; ^cMeasured by TGA at a heating rate of 10 °C·min⁻¹; ^dTemperature corresponding to 50 % weight loss; ^eFilm irradiated at 365 nm during 48 hours.

Additionally, the crystallinity decreases to 23 % in the irradiated material as the result of the dimerization of coumarin groups anchored to EBA, preventing the polyethylene chains from crystallizing. As expected, the melting temperature (T_m) of the materials is not influenced by the functionalization and the subsequent photodimerization reaction, because the functionalities are only present in the amorphous phase of EBA.

Otherwise, TGA data compiled in Table 1 showed an increase in the thermal stability in the EBA-g-coum after UV irradiation with respect to the initial and the non-irradiated materials as expected in the crosslinked material.

3.4. Mechanical properties of EBA-g-coum films.

The effect of coumarin side chain groups and their dimerization in the solid state on mechanical properties was studied. DMTA analysis (Fig. 7) was performed on films of EBA and EBA-g-coum (initial and irradiated) including LDPE and EBA films (100 μm) as reference materials.

Previously, during mechanical testing, we verified using UV spectroscopy that the dimerization did not depend of the thickness of the films. Figure 7A shows a decrease in the values of the elastic modulus (E') in the following order: LDPE > EBA > EBA-g-coum. This fact can be attributed³⁴ to a decrease in the degree of crystallinity. This effect was more pronounced in the functionalized material (EBA-g-coum, 8.45 % coumarin content) at low temperatures because coumarin groups could be acting as plasticizers due to their large molecular volume.

Additionally, a further increase was observed in E' values after irradiation at 365 nm which is a consequence of the crosslinking in the material (EBA-g-coum).

As is well known³⁵ the loss of modulus (E'') of LDPE reveals three peaks called the α , β , and γ relaxations, which have been considered for comparative studies with EBA and EBA-g-coum materials. The α relaxation is representative of the crystalline phase and originates from some type of motion in the interfacial regions as a consequence of chain mobility in the crystals. The results are summarized in Figure 7B. (It has not yet been possible to determine the T_α in the irradiated material due to experimental limitations).

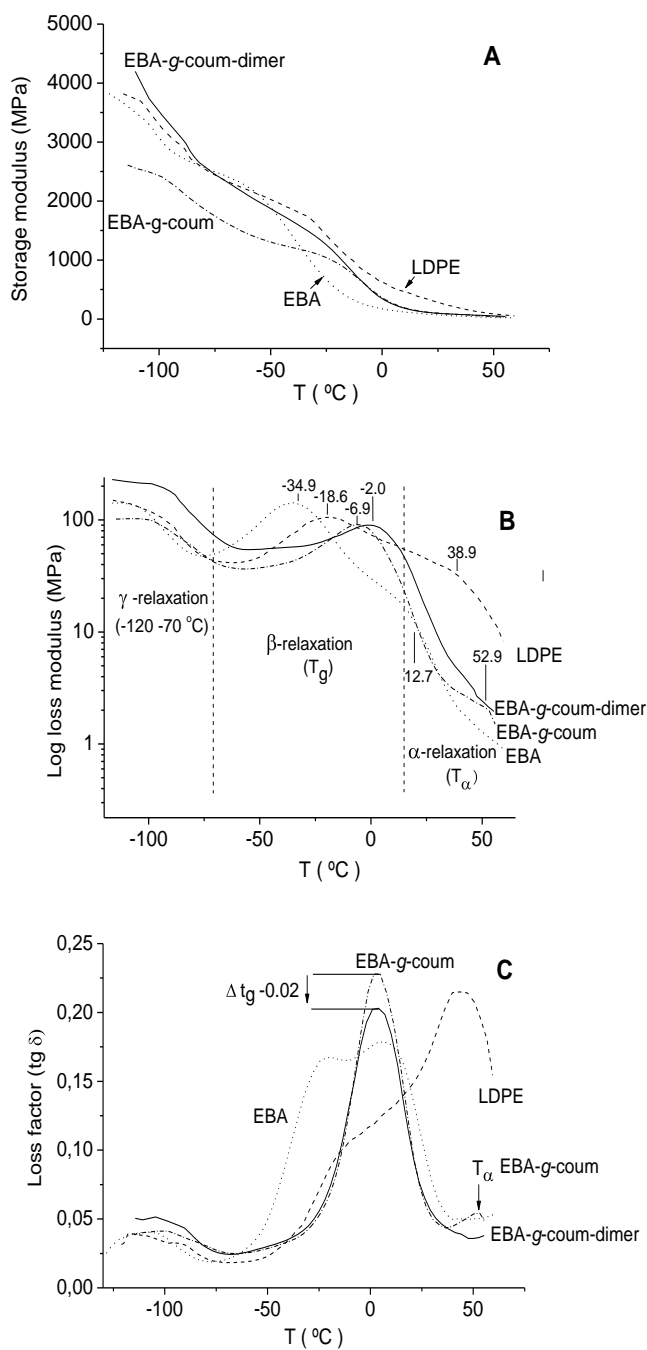


Fig. 7. Curves of storage modulus (A), logarithm of loss modulus (B) and loss factor tg δ (C) versus temperature of LDPE, EBA, EBA-g-coum before and after irradiation (48 hours) at 365 nm.

The intensity of the α relaxation (T_α) decreases with the crystallinity. This effect can be more clearly observed in the figure 7C, where $\tan \delta$ is represented versus temperature. The β relaxation (T_g) is due to the motion of branches in the amorphous phase.

As can be observed in figure 7B the displacement of T_g at higher temperature in the functionalized material (EBA-g-coum) with respect to EBA can be associated with the polarity increase that the coumarin side groups impair in the material, leading to the formation of more stable interactions between the polymer chains that hinder their mobility.

The dimerization of coumarin moieties (8.45 %) anchored to EBA (in figure 7B, EBA-g-coum irradiated 48 h at 365 nm) caused an increase of the T_g from -6.9 to -2.0 °C due to a partial crosslinking of the material, which is in good agreement with the determined values of elastic modulus E' of these functionalized materials with respect to EBA.

Additionally, the storage modulus (E') in LDPE was higher than EBA-g-coum materials which it is due to the higher crystallinity of LDPE. The loss factor, ($\tan \delta$), provides information on the relative contribution of the elastic and viscous components of LDPE, EBA and EBA-g-coum materials.

In the EBA containing coumarin (8.45 %), the intensity of $\tan \delta$ after irradiation decreases slightly, confirming the restriction of segmental motion in the amorphous phase due to crosslinking.

Additionally, the tensile strength versus percentage of elongation was measured. The changes in the mechanical properties of EBA, EBA-g-coum before and after one cycle of UV irradiation at 365 nm

(EBA-g-coum-dimer) and 254 nm (EBA-g-coum-cleaved) are shown in Fig. 8.

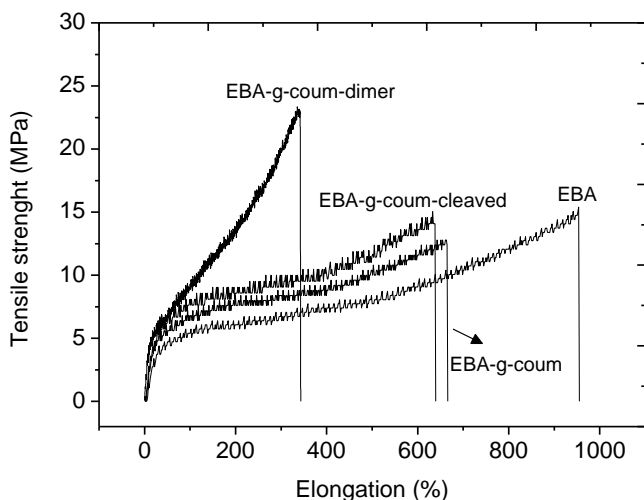


Fig. 8. Changes of tensile strength versus percentage of elongation of EBA, EBA-g-coum (8.45% in coumarin) before and after 10 h of irradiation at 365 nm (EBA-g-coum-dimer) and after one cycle of irradiation 10 h of irradiation at 365 nm /15 min of irradiation at 254 nm (EBA-g-coum-cleaved).

The introduction of coumarin functionalities in the EBA-g-coum (8.45% coumarin content) decreased the elongation at break by 30% with respect to EBA, while the tensile strength remained in shape of the curve confirming the preservation of the polyolefinic mechanical properties.

The tensile strength value (22.7 MPa) of the EBA-g-coum-dimer film increases by approximately 32 % with respect to that obtained for the EBA material (15.4 MPa) after UV irradiation due to the dimerization of coumarin chromophores in the amorphous phase (Fig 8). As expected for a crosslinked material, the value of the elongation at break decrease drastically from 950 % on EBA to 345 % for the film

containing coumarin due to the photodimerization reaction of coumarin groups anchored to EBA. Additionally, the increases in rigidity observed for the EBA-g-coum and EBA-g-coum dimer with respect to EBA are in agreement with the behavior in DMTA analysis (Fig 7B) and correlate with their T_g values.

After irradiation of the crosslinked material at 254 nm, the mechanical properties change again to typical polyolefinic behavior (EBA-g-coum-cleaved in Fig. 8) similar to the original material EBA containing coumarin moieties. This fact confirms the reversibility of the material properties with this photoreaction.

Modification of EBA with coumarin functionalities allows a reversible photocrosslinking of the material with significant changes and reversibility in the mechanical properties of the EBA. This novel modification route for EBA opens up new avenues for further investigations into methods of producing enhanced properties for other linear polyolefins.

4. Conclusions.

In conclusion, a three steps microwave-assisted procedure for the functionalization of ethylene-butyl acrylate copolymers with coumarin esters side chain functionalities has been developed. The products could be obtained in good yields and purity. MW irradiation effectively promotes the hydrolysis, acid chlorination and esterification on the EBA polymer. Under these conditions, a plateau was reached at 50 % of hydrolysis conversion of BA while the acid chlorination and esterification with 7-(3-hydroxy-propoxy) coumarin were quantitative.

Irradiation of EBA modified with coumarin (EBA- g-coum) at 365 nm leads to a maximum dimerization of 99.4 % due to [2+2] cycloaddition of the coumarin chromophores. Moreover, the photocleavage of the dimers, under irradiation at 254 nm occurred rapidly on a time scale of minutes and reached a conversion plateau with a maximum conversion of 23.9 % after 15 min. Photodimerization and photocleavage cycles of EBA-g-coum material were repeatedly performed to study the reversibility of the reactions in the solid state. The photocleavage reaction proceeds at the same time as other photoreactions as indicated by that loss of hysteresis observed after each of the five irradiation cycles studied in this work.

The dimerization of coumarin moieties (8.45 %) anchored to EBA caused an increase of the T_g from -6.9 to -2.0 °C due to a partial crosslinking of the material. The tensile strength value (22.7 MPa) of the crosslinked EBA film increases approximately by 32 % with respect to that obtained for the EBA material.

Additionally, in the crosslinked material, the value of the elongation at break decreases drastically from 950 % in EBA to 345 % for the film containing coumarin as a result of the photodimerization of coumarin groups anchored to the EBA.

Crosslinking of EBA through [2+2] cycloaddition of the coumarin chromophores enhances mechanical properties of the material. This new microwave route for EBA modification introduces new methods to improve the mechanical properties of other linear polyolefins for special applications.

Acknowledgements: This work was supported by CDTI - Spain under Project CENIT-TRAINER and by MINECO, Ref. MAT2012-31709.

References

- ¹Brody, H., "Intercrystalline crosslinking of polyethylene" *J. Appl. Polym. Sci.* 15 (1971) 987-1005
- ²Harper, B. G., "The effect of radiation on the melt index of polyethylene" *J. Appl. Polym. Sci.* 2 1959, 363-366
- ³Gaud, V., Rougé, F., Gnanou, Y., Desvergne, J.P., "Synthesis and properties of new photosensitive triazene and o-nitrobenzene methacrylates" *React. Funct. Polym.* 72 (2012) 521-532
- ⁴Kondo, M., Goto, K., Dozono, Y., Kawatsuki, N., "Molecular reorientation behavior of photocrosslinkable liquid-crystalline polymer films containing phenylamide side chains" *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 1567-1572
- ⁵ Matsui, J., Ochi, Y., Tamaki, K., "Photodimerization of anthryl moieties in a poly (methacrylic acid) derivative as reversible cross-linking step in molecular imprinting" *Chem. Lett.* 35 (2006) 80-81
- ⁶Yoshiki, C., Kazuki, S., Ryoji, N., Akio, N., Takeo, S., "Photogelation and redox properties of anthracene disulfide modified polyoxazolines" *Macromolecules* 26 (1993) 5611-5614
- ⁷Balaji, R., Nanjundan, S., "Synthesis and characterization of photocrosslinkable functional polymer having pendant chalcone moiety" *React. Funct. Polym.* 49 (2001) 77-86
- ⁸Song, D.M., Jung, K.H., Moon, J.H., Shin, D.M., "Photochemistry of chalcone and the application of chalcone-derivatives in photo-alignment layer of liquid crystal display" *Optical Materials* 21 (2003) 667-671
- ⁹Balaji, R., Grande, D., Nanjundan, S., "Studies on photocrosslinkable polymers having bromo-substituted pendant cinnamoyl group" *React. Funct. Polym.* 56 (2003) 45-57
- ¹⁰Chung, C.M., Roh, Y.S., Cho, S.Y., Kim, J.G., "Crack Healing in Polymeric Materials via Photochemical [2+2] Cycloaddition" *Chem. Mater.* 16 (2004) 3982-3984
- ¹¹Feng, P., Zhu, J., Cheng, Z., Zhang, Z., Zhu, X., "Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of 7-(4-(acryloyloxy)butoxy) coumarin" *Polymer* 48 (2007) 5859-5866
- ¹²Scott, R.T., Allan, R.S., Brian, J.L., Timothy, E.L., "Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds" *Chem. Rev.* 104 (2004) 3059-3077

- ¹³J.W. Jeong, Y. Kwon, L.S Han, Y.S Park, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 443 (2005) 59–68
- ¹⁴Wagner, B.D., “The Use of Coumarins as Environmentally-Sensitive Fluorescent Probes of Heterogeneous Inclusion Systems” *Molecules* 14 (2009) 210–237
- ¹⁵Ohe, Y., Ito, H., Watanabe, N., Ichimura, K., “A novel dry photopolymer for volume-phase holograms” *Journal of Applied Polymer Science* 77 (2000) 2189–2200
- ¹⁶Kiskan, B., Yagci, Y., “Thermally curable benzoxazine monomer with a photodimerizable coumarin group” *J. Polym. Sci., Part A* 45 (2007) 1670–1676
- ¹⁷Jiang, J., Qi, B., Lepage, M., Zhao, Y., “Polymers micelles stabilization on demand through reversible photo-cross-linking” *Macromolecules* 40 (2007) 790–792
- ¹⁸Trenor, S.R., Long, T.E., Love, B.J., “Photoreversible Chain Extension of Poly(ethylene glycol)” *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 715–723
- ¹⁹Ling, J., Rong, M.Z., Zhang, M.Q., “Coumarin imparts repeated photochemical remendability to polyurethane” *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18373-18380
- ²⁰Nagata, M., Yamamoto, Y., “Photoreversible poly(ethylene glycol)s with pendent coumarin group and their hydrogels” *React. Funct. Polym.*, 68 (2008) 915–921
- ²¹López-Vilanova, L., Espí, E., Martinez, I., Fierro, J.L.G., Corrales, T., Catalina, F., “Photostabilization study of ethylene-butyl acrylate copolymers functionalized in the molten state with hindered amine light stabilizers (HALS)” *Polym. Deg. Stabil.* 98 (2013) 2146-2152
- ²²López-Vilanova, L., Martinez, I., Corrales, T., Catalina, F., “Photochemical crosslinking of poly-(ethylene-butyl-acrylate) copolymers functionalized with anthracene moieties by reactive extrusion” *Eur. Polym. J.* 56 (2014) 69-76
- ²³Träger, J., Heinzer, J., Kim, H.C., Hampp, N., “Polymers for in vivo tuning of refractive properties in intraocular lenses” *Macromol. Biosci.* 8 (2008) 177-183
- ²⁴Flory, P.J., Vrij, A., “Melting points of linear-chain homologs. The normal paraffin hydrocarbons” *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3548-3553
- ²⁵Tambe, S.P., Singh, S.K., Patri, M., Kumar, D., “Ethylene vinyl acetate and ethylene vinyl alcohol copolymer for thermal spray coating application” *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 382-386

- ²⁶Hirata, Y., Marais, S., Nguyen, Q.T., Cabot, C., Sauvage, J-P., "Relationship between the gas and liquid water permeabilities and membrane structure in homogeneous and pseudo-bilayer membranes based on partially hydrolyzed poly(ethylene-co-vinyl acetate)" *J. Membrane Sci.* 256 (2005) 7-17
- ²⁷ Bezdushna, E., Ritter, H., "Microwave-Assisted Esterification of Methacrylic Acid and Polymer-Analogous Esterification of Poly [ethylene-co-(acrylic acid)] with Dissimilar Phenols" *Macromol. Rap. Comm.* 28 (2007) 443-448
- ²⁸Tang, M., Hou, J., Lei, L., Liu, X., Guo, S., Wang, Z., Chen, K., "Preparation, characterization and properties of partially hydrolyzed ethylene vinyl acetate copolymer films for controlled drug release" *Int. J. Pharm.* 400 (2010) 66-73
- ²⁹Da Róz, A.L., Ferreira, A.M., Amaji, Y.F.M., Carvalho, A.J.F., "Compatible blends of thermoplastic starch and hydrolyzed ethylene-vinyl acetate copolymers" *Carbohydr. Polym.* 90 (2012) 34-40
- ³⁰Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds 5th ed.* Wiley, New York, 1991, Chap. 7
- ³¹ Ling, J., Rong, M.Z., Zhang, M.Q., "Coumarin imparts repeated photochemical remendability to polyurethane" *J. Mat. Chem.* 21 (2011) 18373-18380
- ³²Chen, Y., Geh, J.L. "Copolymers derived from 7-acryloyloxy-4-methylcoumarin and acrylates: 2. Reversible photocrosslinking and photocleavage" *Polymer* 37 (1996) 4481-4486
- ³³Yonezawa, N., Yoshida, T., Hasegawa, M., "Symmetric and asymmetric photocleavage of the cyclobutane rings in head-to-head coumarin dimers and their lactone-opened derivatives" *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (1983) 1083-1086
- ³⁴Khanna, Y.P., Turi, E.A., Taylor, T.J., Vickroy, V.V., Abbott, R.F., "Dynamic mechanical relaxations in polyethylene" *Macromolecules* 18 (1985) 1302-1309
- ³⁵Sirotkin, R.O., Brooks, N.W., "The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution" *Polymer* 42 (2001) 9801-9808

Capítulo III. Conclusiones

- En el presente Trabajo se ha conseguido funcionalizar copolímeros de etileno-acrilato de butilo (EBA) del 8, 17 y 19 % mediante reacciones de transesterificación en fundido y reacciones de hidrólisis/esterificación por microondas a través de los grupos éster del EBA.
- Las reacciones de transesterificación en estado fundido del copolímero EBA con derivados HALS, N-Me y N-OMe de 1-hidroxi 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y con el derivado de antraceno 9-hidroximetilantraceno se consiguieron únicamente empleando DBTO como catalizador.
- La Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) ha sido la única técnica capaz de cuantificar el contenido de HALS a partir de la relación atómica (N/C) obteniéndose grados de funcionalización comprendidos en el intervalo 0.17-0.63 % para tiempos de reacción de interés aplicado, 5-30 minutos.
- Se ha estudiado la eficacia antioxidante de los HALS unidos covalentemente al copolímero EBA-8% a partir de medidas de quimioluminiscencia (CL) y de índice de carbonilo (CI) confirmando su efectividad como antioxidantes y encontrándose una buena correlación con los grados de funcionalización determinados por XPS.

- Los bajos valores de CI determinados en materiales funcionalizados con HALS, junto con los valores de retención del alargamiento en rotura, confirman la fotoestabilidad de los materiales hasta 3150 horas de ensayo acelerado en cámara climática WOM lo que hace que resulten adecuados para aplicaciones de larga duración a la intemperie.
- El efecto fotoestabilizante de la estructura HALS solo es eficiente cuando la estructura está anclada al polímero ya que se restringe la migración y se consigue una distribución uniforme del estabilizante en la matriz polimérica. La eficiencia de la estructura N-OR anclada al EBA es similar a la observada cuando se emplea el aditivo Tinuvin NOR-371 comercial, considerado hasta la fecha el mejor fotoestabilizante del mercado en presencia de pesticidas.
- La fotorreticulación de los materiales EBA-19% funcionalizados con grupos antraceno (0.16 -1,9 %) se atribuye principalmente a la reacción de cicloadición [4+4] de los grupos antraceno a través de las posiciones 9 y 10 (meso) que se produce irradiando a 365 nm, aunque ésta, también puede transcurrir a partir de la formación de especies de tipo endoperóxido. La irradiación en atmósfera de nitrógeno con longitudes de onda inferiores a 300 nm posibilita la reversibilidad de la reacción aunque en baja extensión (42%). En presencia de oxígeno, no se produce fotorreversibilidad debido a la formación de endoperóxidos.
- El empleo de microondas ha permitido introducir diferentes funcionalidades reactivas en el copolímero EBA-17% en condiciones de reacción muy controladas y con rendimientos cuantitativos, evitando muchos de los problemas que surgen al utilizar los métodos térmicos convencionales.

- La irradiación a 365 nm de los materiales funcionalizados con cumarina (8.45%) produce la fotodimerización [2 + 2] cuantitativa en estado sólido. La irradiación a longitudes de onda corta (254 nm) del material reticulado produce fotofragmentación de tipo asimétrico de los dímeros con la consiguiente pérdida de reversibilidad en la fotorreacción (aprox. 25%). Se han observado hasta cinco ciclos de reversibilidad consecutivos en un mismo material.
- La funcionalización del copolímeros EBA con grupos cromóforos derivados de antraceno y cumarina, provoca aumentos notables en los valores de E' , E'' , $\tan \delta$, y disminución de χ , debido a interacciones y al impedimento estérico que imparten los grupos cromóforos anclados al EBA, y también como consecuencia de las reacciones de fotorreticulación que experimentan cuando son irradiados con longitudes de onda por encima de 300 nm.
- La fotorreticulación de los materiales EBA funcionalizados con cromóforos de antraceno o cumarina, aumenta las propiedades mecánicas del material y su resistencia térmica, siendo fotorreversible en el caso de los cromóforos de cumarina, de tal forma que el material es capaz de recuperar parcialmente sus propiedades iniciales.

En esta Tesis se ha conseguido con éxito la funcionalización del copolímero EBA en estado fundido y mediante el empleo de microondas, dando como resultado nuevos materiales EBA de larga duración y EBA fotorreticulable con longitudes de onda del espectro solar para aumentar sus propiedades mecánicas y térmicas. Ambas aportaciones son de gran interés en aplicaciones medioambientales ya que mejoran notablemente sus propiedades en uso.

Capitulo IV. Anexos

1. SISTEMAS DE IRRADIACION. CÁMARA Q-UV, SUNTEST XLS, CLIMÁTICA WOM, MACAM-ORIEL.

En los estudios de envejecimiento natural (en condiciones reales de servicio) la efectividad de diferentes factores como la exposición a la luz solar, calor, humedad, lluvia ácida, ozono, dióxido de azufre, corrosión mecánica etc..., dependen en gran medida de la localización geográfica del material sometido al proceso de envejecimiento. Los constantes cambios en las condiciones atmosféricas, requieren de ensayos largos de entre 1 y 5 años de duración. La constante demanda por parte de la industria por encontrar una respuesta rápida a los efectos del envejecimiento sobre los materiales ha hecho que se hayan desarrollado equipos capaces de simular las condiciones climáticas encontradas en la naturaleza de manera cada vez más controlada permitiendo acortar de manera considerable el tiempo de estudio. La cámara con luz de arco de xenón y la Q-UV de tubos fluorescentes son los equipos comúnmente usados para el envejecimiento acelerado y los estudios de estabilidad fotoquímica. Dichas cámaras se basan en dos métodos completamente diferentes. Las cámaras Q-UV, no intentan reproducir el espectro completo de la radiación solar, sino más bien sólo los efectos dañinos de la misma. Eso se logra confinando la emisión primaria de las lámparas fluorescentes a la porción ultravioleta del espectro. Este método es eficaz debido a que la luz ultravioleta de onda corta causa casi todo el daño a los materiales duraderos expuestos a la intemperie existiendo diferentes tipos de lámparas ultravioleta.

Cada tipo de lámpara se diferencia en la cantidad total de energía UV emitida y en la longitud de onda espectral. Por ejemplo, las lámparas UVA-340 ofrecen la mejor correlación en las exposiciones exteriores ya que es la que mejor simula la luz solar desde los 295nm hasta los

365nm. Las lámparas UVB-313 proporcionan mayor aceleración porque emiten una longitud de onda corta más severa que la recibida en la superficie terrestre, sin embargo estas últimas no son adecuadas para los ensayos de envejecimiento acelerado. El tipo de aplicación determinará el tipo de lámparas que deben ser utilizadas. Por otro lado, las cámaras con luz de arco de xenón, como las comerciales de ATLAS SUNTEST XLS y Weather-OMeter (WOM), reproducen el espectro completo de la luz solar, incluyendo la luz ultravioleta, visible e infrarroja. A título ilustrativo en la Figura-Anex-1.1 se muestra la distribución espectral solar frente a la proporcionada por la lámpara de xenón ATLAS con filtro de borosilicato.

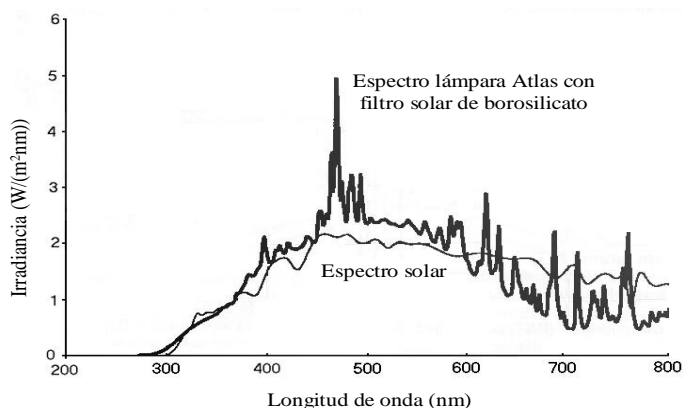


Fig-Anex-1.1. Comparación de la distribución espectral solar con la correspondiente a una lámpara de xenón Atlas provista con filtro solar de borosilicato.

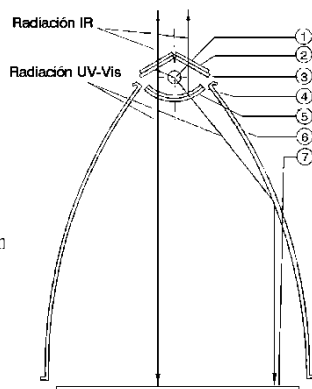
De la misma forma que en ciertas cámaras Q-UV, la cámara climática WOM permite controlar de forma muy precisa otros parámetros como la temperatura interior de la cámara, la humedad relativa, el tiempo de exposición (ciclos de luz diurna/nocturna) y la aplicación de productos químicos como pesticidas.

El interés por parte de la industria en establecer una correlación entre los tiempos de irradiación de una poliolefina sometida a envejecimiento acelerado y a las condiciones reales de uso, a menudo se realiza a partir de la medida de ciertas propiedades macroscópicas (mecánicas) o en algunos casos mediante el empleo de métodos estadísticos permitiendo obtener información fiable sobre la degradación de los materiales en periodos de tiempo razonables. En este Trabajo, la degradación fotoquímica de los filmes se ha llevado a cabo con los equipos SUNTEST y WOM. El equipo SUNTEST, dispone como fuente de irradiación de una lámpara de xenón, de 2500W de potencia y 2000 horas de duración, pudiéndose ajustar la irradiancia dentro del intervalo 250-765W/m². La irradiancia (tasa de dosis de exposición) se fija a un valor constante de 550W/m² (entre 300-800 nm) según la normativa vigente en este tipo de ensayos. El sistema de irradiación está provisto además de un filtro de borosilicato que simula la radiación solar en exteriores eliminando la radiación por debajo de 290 nm. En el caso de la cámara climática WOM los valores del ensayo de fotoenvejecimiento se fijan fueron 0.47 W/m² y $\lambda=340$ nm (ISO 4892-2:1994) y una temperatura constante de 40 °C. En la cámara climática WOM las muestras se disponen alrededor de la lámpara central y se homogeniza la exposición a la radiación mediante giro constante.

En la Figura-Anex-1.2 se muestran de manera esquemática los sistemas de irradiación con lámpara de xenón SUNTEST y WOM utilizados en este Trabajo. Hay que señalar que cuando se habla de duración del filme para cubierta de invernadero, nos referimos al tiempo que el filme mantiene sus propiedades mecánicas en una solarización agresiva, como puede ser la de Almería (que se emplea como referencia en España).

SUNTEST

1. Lámpara de Xenón
2. Espejos
3. Espejo UV
4. Filtro Solar
5. Plato de cuarzo con recubrimiento reflectante selectivo
6. Reflector parabólico
7. Plano de muestras

**WOM**

1. Lámpara de Xenón
2. Sensor de energía lumínica
3. Pulverizador cara exterior
4. Pulverizador cara interior
5. Portamuestras

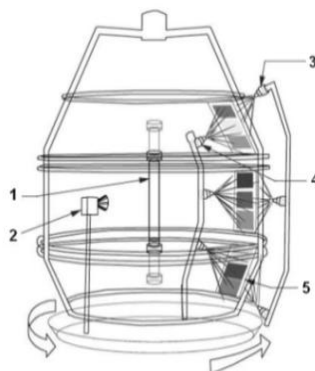


Fig-Anex-1.2 Esquema de los sistemas de irradiación SUNTEST y WOM.

De acuerdo con los valores de irradiancia en exteriores dados por el fabricante y su relación con el sistema de fotoenvejecimiento WOM, podemos determinar, en las condiciones mencionadas, la correspondencia entre el tiempo de exposición en la cámara climática y su equivalente en exteriores, de tal forma que 2 campañas en Almería equivaldrían aproximadamente 2800 horas en el ensayo acelerado. El estudio de fotoestabilización realizado con los EBA modificados con HALS se ha extendido hasta las 3200 horas de ensayo equivalente en

agricultura entre 3 ó 4 campañas. Antes de iniciar el ensayo de fotoenvejecimiento se realiza un calibrado del sistema de irradiación mediante la utilización de un foto-radiómetro *Xenocal*® provisto de un software específico *Xenosoft*® (ambos de ATLAS) lo que permite un control a tiempo real del valor de la irradiancia fijado para este tipo de estudios.

Por otro lado, para las reacciones de fotorreticulación de EBA-Ant se ha empleado una lámpara de mercurio de media presión de 400 W (MACAM-*Flexicure*) provista de un obturador de apertura y cierre electrónico y dos filtros pasa-banda (ORIEL) con las siguientes características: ($\lambda = 365 \pm 2$ nm; $T = 45\%$; $E = 10 \text{ mW/cm}^2$) y ($\lambda = 280 \pm 2$ nm; $T = 15\%$; $E = 0.5\text{-}1 \text{ mW/cm}^2$). Además, se dispuso una fibra óptica a la salida de los filtros conectada a un espectrómetro analítico para el análisis de la luz incidente y una termopila SCIENTECH Modelo AC250I para la medida de la energía radiante a la salida del filtro (ver Figura-Anex-1.3).

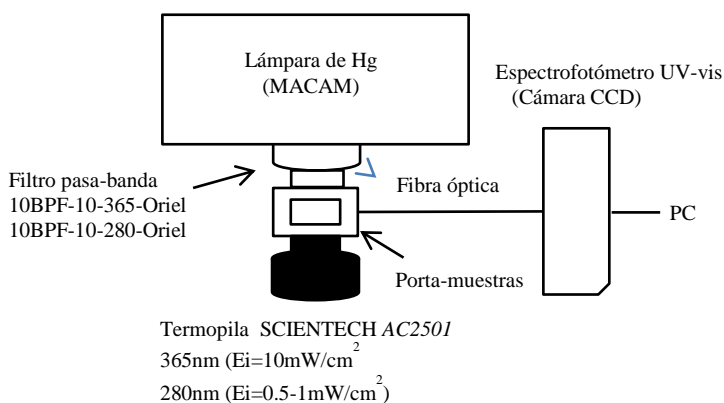
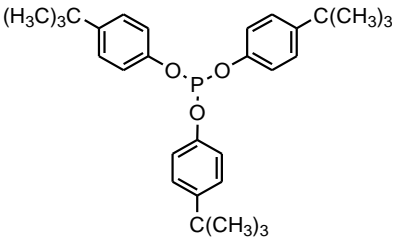
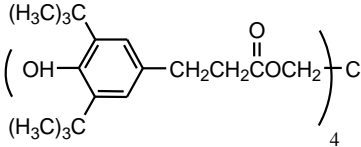
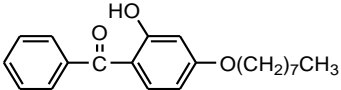
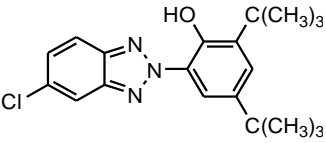
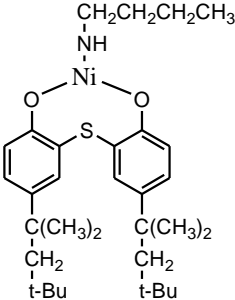


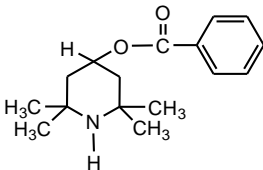
Fig-Anex-1.3. Montaje experimental con lámpara de mercurio a 365 y 280 nm.

Para el estudio de la fotorreticulación se diseñaron una serie de portamuestras de dimensiones 2 x 1.5cm. De este modo se simplifican las operaciones de medida, puesto que las muestras una vez irradiadas pueden analizarse directamente en los espectrofotómetros UV-vis, Fluorescencia, y FTIR minimizando así la manipulación de las muestras.

Por último, para el estudio de la fotorreticulación reversible del EBA-g-coum se empleó una cámara Q-UV *BioLink-BLX* equipada con 5 tubos fluorescentes de 16W cada uno y con longitudes de emisión centradas en 365 y 254 nm.

2. ESTRUCTURAS QUIMICAS ESTABILIZANTES DE POLIOLEFINAS

Nombre químico/comercial	Aplicación recomendada	Estructura química
Fenol, 2-4bis(1,1-dimetiletil fosfito (3:1) / Irgafos 168 (BASF)	Descomponedor de hidroperóxidos (procesado)	
Tetrakis[metileno (3,5-di-tert-butil-4-hidroxicinamato)]metano /Irganox 1010 (BASF)	Atrapador de radicales (procesado)	
2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona/ Cyasorb UV 531	Absorbente UV	
2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-butilfenil)-5-cloro-2H-benzotriazol	Absorbente UV	
2,2-tiobis(4-tert-octil-fenolato)-n-butilamina níquel (II)/ Chimassorb N705	Desactivador de estados excitados	

4-Benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	HALS de bajo peso molecular Atrapador de radicales	 <chem>CC1(C)CC(C)(C)CC(OC(=O)c2ccccc2)N1</chem>
Tinuvin® NOR-371	HALS de alto peso molecular Atrapador de radicales	ver página 57

3. QUIMIOLUMINISCENCIA (CL)

Para la obtención de la emisión de quimioluminiscencia se ha empleado el equipo comercializado por la firma Atlas Electric Devices Co., modelo Chemilume CL-400 provisto de un software específico de adquisición y análisis de datos.

La técnica, se basa en el seguimiento de la emisión de quimioluminiscencia debida a procesos químicos de oxidación demostrando en los últimos años^{1,2} su utilidad en el estudio de la degradación de polímeros, mecanismos de oxidación, eficiencias y cinéticas de estabilizantes (antioxidantes). La quimioluminiscencia se observa como una emisión débil de luz que se produce como resultado directo de una reacción química^{3,4}, generalmente debida a especies de oxidación que reaccionan al calentar el material orgánico en que éstas se encuentran.

La emisión de quimioluminiscencia ($h\nu_{CL}$) se observa a menores temperaturas que la termoluminiscencia (en materiales inorgánicos) y en materiales orgánicos tiene, como ya hemos comentado, interés para los estudios de degradación pues con la oxidación del material, la emisión aumenta y se ve influenciada por diversos factores tales como, la temperatura, la presencia de oxígeno o la humedad. Dicha emisión $h\nu_{CL}$ se debe a la descomposición de radicales peróxido (POO·) relacionados con la presencia de hidroperóxidos (POOH). Los

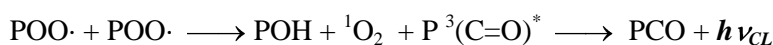
¹Celina, M., George, G.A., Billingham, N.C., en "Polymer durability: Degradation, stabilization and lifetime prediction", Eds. R.L. Clough, N.C. Billingham, K.T. Gillen, *Advances in Chemistry Series* 249, American Chemical Society, DC, **1996**, Cap-11, p159.

²Catalina, F., Peinado, C. Allen, N.S., Corrales, T., "Chemiluminescence of polyethylene: The comparative antioxidant effectiveness of phenolic stabilizers in low-density polyethylene" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40, 3312, **2002**.

³Ashby, G.E., "Oxyluminescence from polypropylene" *J. Polym. Sci.*, 50, 99, **1961**.

⁴Schard, M.P., Russel, C.A., "Oxyluminescence of Polymers. I. General Behavior of Polymers" *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 995, **1964**.

hidroperóxidos se originan en el material en las primeras etapas de la oxidación por reacción del oxígeno con radicales centrados en carbono ($P\cdot$), como ya hemos comentado anteriormente en el apartado 1.6.



Durante la reacción bimolecular de los radicales peróxido se forma una cetona en estado excitado triplete, junto con una molécula de oxígeno en estado excitado singlete; ambas estructuras pueden emitir luz al pasar al estado fundamental. La fosforescencia emitida durante la desactivación del carbonilo en estado triplete, es la que se estudia en la técnica de quimioluminiscencia.

Hay que tener en cuenta que la reacción que produce la emisión de quimioluminiscencia es una desproporción de peróxidos que da como resultado un alcohol y una cetona, por tanto una reacción bimolecular entre dos especies de oxidación que han de aproximarse en el medio sólido para reaccionar. La movilidad de estas especies en el material, que a su vez depende de la temperatura, será un factor determinante de la emisión de quimioluminiscencia. La emisión dependerá la temperatura experimental con respecto a la T_g característica del polímero estudiado.

También, la atmósfera en que se realiza el estudio de quimioluminiscencia es de gran interés aplicado. Si el experimento se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno, la oxidación está inhibida y por tanto, la emisión que se observe será debida a especies de oxidación presentes en el material y que se han generado durante su síntesis, procesado, almacenamiento y como es frecuente, su degradación hasta el momento del estudio. En el caso de que los experimentos se realicen

en atmósfera de oxígeno, el material se somete a un proceso de oxidación drástico, las diferencias de comportamiento suministran información sobre la resistencia que el material opone a la degradación oxidativa. En este trabajo se han realizado estudios bajo nitrógeno y en atmósfera de oxígeno.

Para la detección y estudio de la emisión de quimioluminiscencia se ha empleado un equipo CL400 ChemiLUME de la firma Atlas Electric Devices Co. La muestra objeto de estudio (fragmentos circulares con diámetro constante (mm)) se introduce en un horno a temperatura controlada que se cierra en su parte superior con una lente óptica la cual focaliza la emisión de luz sobre un fotomultiplicador que convierte la señal lumínica en eléctrica para su posterior análisis (Figura-Anex-3.1).

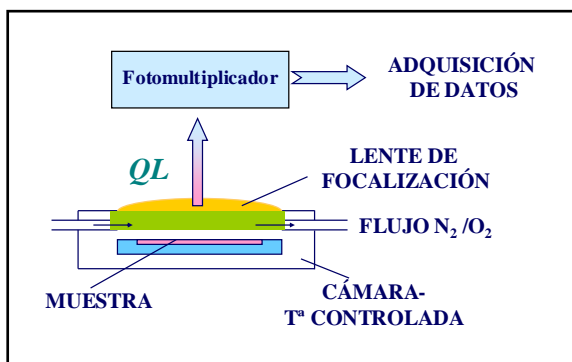


Fig-Anex-3.1. Esquema del montaje experimental para la medida de quimioluminiscencia.

1) Estudio Dinámico de CL: se siguió la emisión de CL estableciendo una rampa de temperatura con una velocidad de calentamiento de 2°C/min entre 25 y 250 °C bajo un flujo constante (50ml/min) de nitrógeno u oxígeno. Mediante el análisis de las medidas dinámicas fue

posible establecer la temperatura más adecuada para el estudio isoterma.

2) Estudio Isoterma de CL: Las muestras se precalientan bajo nitrógeno hasta una temperatura determinada. A esta temperatura se registra la emisión de quimioluminiscencia con el tiempo, bien manteniendo la atmósfera de nitrógeno o cambiándola por oxígeno en el inicio de las medidas. La temperatura se mantiene constante hasta el final del experimento. Se obtiene un perfil de emisión variable, pero generalmente se observa un pico de emisión más o menos definido. A partir de los perfiles de emisión registrados durante las medidas isotermas se pueden determinar diferentes parámetros al objeto de caracterizar y comparar las emisiones:

I_{CL-max} (mV) = Intensidad del máximo de emisión de quimioluminiscencia.

$A_{CL-peak}$ (mV) = Área del máximo de emisión de quimioluminiscencia.

t_{max} (h) = tiempo para alcanzar el máximo de emisión.

$t_{1/2}$ (h) = tiempo para alcanzar la mitad del valor del máximo de emisión.

v_{ox} (h⁻¹) = velocidad de oxidación.

OIT_{CL} (min) = tiempo de inducción a la oxidación.

La adquisición y el análisis de los datos recogidos por el fotomultiplicador se realizaron empleando el software específico de que va provisto el equipo.

4. FOTORRETICULACIÓN DEL COPOLIMERO EBA CON BENZOFENONA EN PRESENCIA DE HALS

En este trabajo se ha estudiado el efecto que tiene en las propiedades mecánicas del EBA la incorporación de benzofenona (BP) como aditivo a la formulación y su posterior fotorreticulación. Las propiedades mecánicas definen el comportamiento de los materiales poliméricos ante la imposición de un esfuerzo o deformación, con el objetivo de predecir su comportamiento. En los ensayos de tracción realizados en este Trabajo los términos característicos más importantes son los siguientes:

1. Esfuerzo: es la intensidad de fuerzas distribuidas que un cuerpo es capaz de resistir ante un cambio. Se suele calcular referido a la sección inicial de la probeta. Sus unidades son N/mm^2 y generalmente se emplea la unidad del Sistema Internacional (SI) que es el megapascal (MPa).

2. Deformación: es el cambio de dimensión por unidad de longitud de un cuerpo. La deformación en tracción se denomina alargamiento. Los resultados se expresan en l_t/l_0 siendo l la longitud a un tiempo t y la longitud l_0 la longitud inicial o bien en porcentaje respecto a la longitud inicial.

3. Módulo: es la relación entre el esfuerzo aplicado y la deformación producida. Este parámetro se obtiene a partir de la pendiente en el origen, en el primer tramo de la curva esfuerzo-deformación, que se corresponde con la zona teóricamente elástica. Las unidades son megapascuales (MPa).

El alargamiento en el punto de rotura es el criterio que se utiliza habitualmente para seguir la degradación de los filmes agrícolas (ver página 71 “*Photostabilization study of ethylene-butyl acrylate*

copolymers functionalized in the molten state with hindered amine light stabilizers (HALS)”) ya que la norma ISO 527 (EN 13206) establece que un filme esta degradado cuando este valor es inferior al 50 % del inicial.

Para la preparación del material, se utilizan 50 g de un copolímero EBA con un contenido en acrilato de butilo del 24% y un 0.5 % en peso del cromóforo de benzofenona (BP). La mezcla en fundido se lleva a cabo en un mezclador interno de par de torsión modelo Haake con una capacidad volumétrica de 50 cm³ y provisto con dos husillos contrarrotantes, empleándose las siguientes condiciones experimentales: (T = 170 °C; t_{mezcla} = 3min; v_{giro} = 60 r.p.m).

Seguidamente, se prepararon filmes mediante moldeo por compresión con un espesor constante de 250 µm utilizando una prensa semi-industrial Collin P-200P automática con un tamaño de platos de 200 x 200 mm y una presión máxima de 250 bares. Dicho procedimiento de moldeo por compresión consta de las siguientes tres etapas: 1) fundido: 3 min, 170 °C, 0 bares; 2) compresión: 1 min, 170 °C, 200 bares; 3) refrigeración: 1 min, 170 °C, 0 bares.

Como paso previo a la irradiación de los filmes, se preparan probetas de tipo halterio mediante troquelado en prensa. La ventaja de las probetas halterio se debe a la mayor reproducibilidad en las medidas ya que la distribución de esfuerzos es más uniforme en la zona central rectilínea (zona irradiada) evitándose la rotura provocada por las mordazas (zona no irradiada).

Para la obtención de los valores de resistencia de tracción en rotura, la normativa general (ASTM-D 882-83) recomienda que se ensaye un número mínimo de 5 probetas para cada muestra. Los resultados finales se expresan por el valor de la media aritmética despreciando los valores

extremos. A continuación en la Figura-Anex-4.1 se muestran la forma y dimensiones de las probetas utilizadas en este Trabajo.

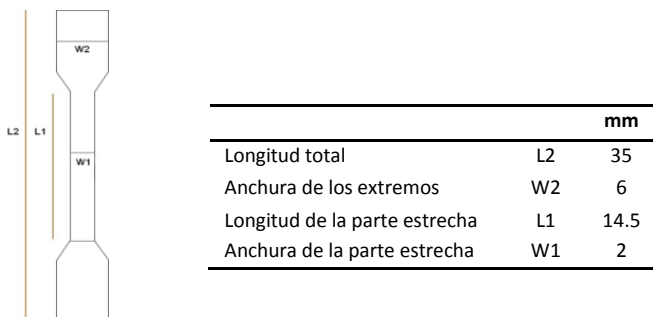


Fig-Anex-4-1. Probetas de tipo halterio utilizadas en los ensayos de tracción.

El sistema de irradiación empleado consta de una lámpara SUNTEST XLS (ATLAS) fijando la energía incidente en los siguientes valores ($E=540 \text{ W/m}^2$; $\lambda=340 \text{ nm}$). Para el control de la estabilidad de la energía incidente se ha utilizado un foto-radiómetro (ATLAS). El porta-muestras consiste en dos placas de aluminio diseñadas para irradiar la zona de interés cuyo área es $L1 \cdot W1$ (ver figura)

El cromóforo de benzofenona como aditivo en la formulación del EBA-24% experimenta una disminución de su banda de absorción $\pi-\pi^*$ ($\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$) durante la irradiación (Figura-Anex-4.2A).

La desaparición del cromóforo con el tiempo de irradiación, se debe a la formación de radicales cetilo y posterior reacción a benzihidrol/pinacol a través de un proceso de fotorreducción, dicho proceso requiere la captura de un hidrogeno de la cadena de polímero dando lugar a un radical en la cadena centrado en carbono (ver apartado 1.7 Figura 12). La recombinación de radicales produce la deseada

fotorreticulación aumentando la tensión a rotura del material (Figura-Anex-4.2B).

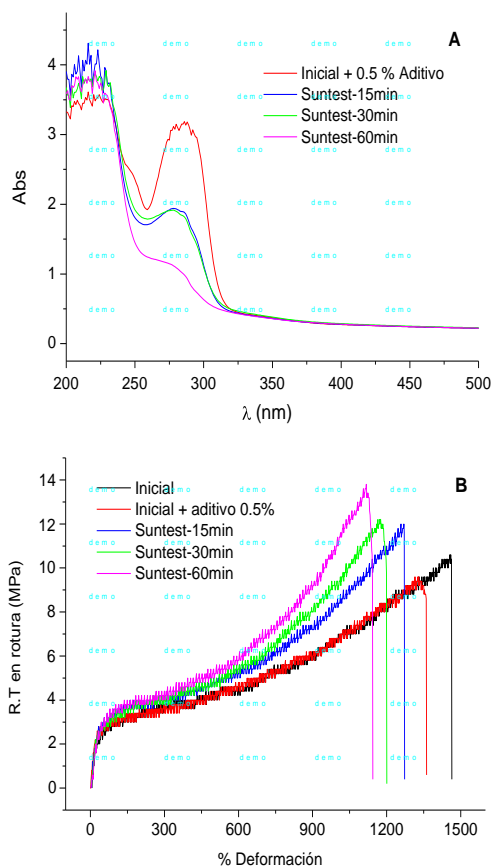


Fig-Anex-4.2. Disminución de la banda de absorción UV-visible (A) y curvas esfuerzo-deformación (B) de filmes (250 μ m) del EBA-24% inicial, y aditivado con 0.5% de BP (sin irradiar e irradiados a 15, 30 y 60min).

Siguiendo con el estudio de fotorreticulacion del EBA el siguiente estudio se realizó empleando un EBA 19 %, benzofenona y el HALS comercial HALS-NOR-371. A continuación, se muestran los valores de los parámetros reológicos en cada una de las mezclas en estado fundido (Tabla-Anex-4. 1) así como los obtenidos para los ensayos de tracción (Tabla-Anex-4.2).

Tabla-Anex-4. 1 Mezclas de EBA, EBA/BP y EBA/BP/HALS en mezclador interno de par de torsión HAAKE.

Mezcla en fundido	EBA-19 % (g)	BP (%)	HALS* (%)	v _{giro} (r.p.m)	t _{mezcla} min	T _s (°C)	T _m (°C)	M (N·m)
EBA	50	---	---	60	3	170	171	9-10
EBA/BP	50	1	---	60	3	170	172	9-10
EBA/HALS	50	---	0.5	60	3	170	171	8-9
EBA/BP/HALS	50	1	0.5	60	3	170	172	7-8

*HALS NOR-371; TS= temperatura inicial (set-point); T_m= temperatura del fundido; M= torque o momento de fuerza

Tabla-Anex-4. 2 Valores de resistencia a la tracción y alargamiento en rotura para los diferentes materiales iniciales e irradiados 60 y 120 min con sistema de envejecimiento acelerado SUNTEST-XLS (atlas).

Muestra	R.T en rotura (MPa)		Alargamiento en rotura (%)	
Filme 100µm	t=0	t=60min	t=0	t=60min
EBA	18.8 ±1.4	18.1 ±1.6	898 ±69	840±38
EBA/BP	20.3 ±0.8	24.6 ±1.5	937 ±55	877±65
EBA/HALS	18.2 ±1.2	18.2 ±1.6	856 ±57	836±23
EBA/BP/HALS	18.5 ±0.9	19.8 ±0.9	901 ±40	848±27

La Tabla-Anex-4.2 muestra valores de resistencia a la tracción en rotura prácticamente iguales para el material EBA 19% y el aditivado con HALS antes y después de ser irradiados como era de esperar. Por otra parte, el material con benzofenona experimenta un aumento de ~ el 25 % en el valor de resistencia a la tracción con respecto al inicial después de ser irradiado durante 60 minutos, lo cual se debe a la reticulación del EBA a través del proceso de fotorreducción anteriormente comentado. En el caso de la mezcla con benzofenona y HALS, este último, retarda la reticulación del EBA por el mecanismo atrapador de radicales descrito en el apartado 1.6.1 de esta Memoria.

Cabe añadir, que los valores de alargamiento en rotura disminuyen ligeramente de manera significativa solo en los materiales EBA fotorreticulados con benzofenona. Por último, en la Figura-Anex-4.3B se muestran las bandas IR a $(1665(1), 1600(2), 1575(3) \text{ cm}^{-1})$, debidas a vibraciones de tensión simétrica del grupo carbonilo ($\nu_{\text{C=O}}$) y de doble enlace en el anillo aromático de la benzofenona. Dichas bandas, desaparecen tras 60 minutos de irradiación como consecuencia la fotorreducción de la benzofenona (Figura-Anex-4.3C) permaneciendo la banda a $1535(4) \text{ cm}^{-1}$ la cual se asigna al grupo triazina del fotoestabilizante HALS empleado.

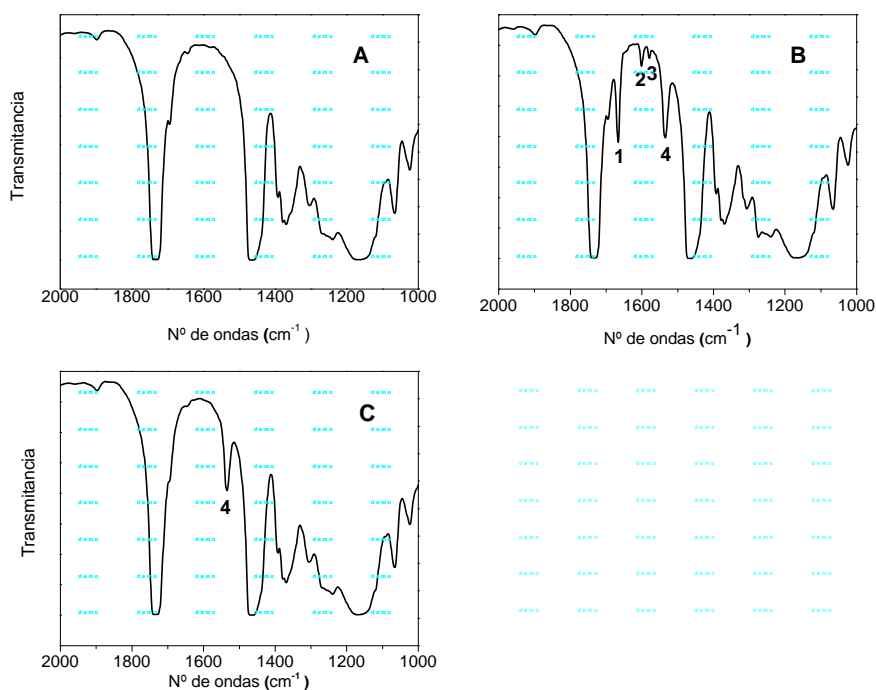


Fig-Anex-4.3. Espectros FTIR de filmes (100µm) para: (A) EBA inicial; (B) EBA/BP/HALS inicial; (C) EBA/BP/HALS irradiado 60 minutos con sistema de envejecimiento acelerado SUNTEST.

